Odbitka z Czasopisma Towarzystwa Aptekarskiego we Lwowie
rocznik IV. Nr. 22-23 i 24.

HYPOTEZA

O WARTOŚCIOWOŚCI PIERWIASTKÓW

WOBEC DZISIEJSZEGO STANU CHEMII

skreślił

E. BANDROWSKI,
kand. nauk przyrodniczych.

LWÓW
Nakładem Towarzystwa Aptekarskiego.
Z drukarni J. Dobrzańskiego i K. Gromana.
1876.

Hypoteza o wartościowości pierwiastków

wobec dzisiejszego stanu chemii

skreślił
E. Bandrowski,
kand. nauk przyrodniczych.

Część pierwsza.

Już od dawna oddzielił umysł ludzki zjawiska chemiczne od innych zjawisk przyrody, lecz dopiero od niedawnego czasu dają się spostrzedz próby, usiłowania, w celu zrozumienia tychże, w celu ich wytłumaczenia. Lavoisier u schyłku XVIII. wieku, Berthollet, Berzelius, Proust, Dalton, Dumas, Laurent, Liebig i inni stworzyli chemią umiejętną.

Sposób badania zjawisk chemicznych jest oczywiście ten sam co i w innych umiejętnościach. Umysł ludzki zaczyna i tu od wiernej i dokładnej obserwacyi, zapomocą której dochodzi przedewszystkiem do dokładnego opisu zjawisk chemicznych. Lecz opis podobny nie może być żadną miarą ostatecznym kresem nauki; podaje on tylko wiadomość o szczegółach, a dalsze badanie powinno wykazać związek tychże między sobą. Do wykrycia tego związku służy znowu obserwacya zjawiska, lecz obserwacya w najrozmaitszych warunkach t. j. eksperyment. Z otrzymanych tą drogą rezultatów dochodzi umysł ludzki zapomocą indukcyi do ogólniejszych i ogólnych praw, które na odwrót sprawdza za pomocą dedukcyi i eksperymentu. Prawa te deduktywnie i eksperymentalnie stwierdzone tworzą teoryę, tłumaczą istotę zjawisk. Często się zdarza iż sprawdzenie podobne jest niemożliwe, a wtedy prawo ogólne wyprowadzone za pomocą indukcyi jest tylko przypuszczeniem, hypotezą, teoryą czasową.

Wszystkie trzy momenta spotykamy w dzisiejszej chemii. Jest ona niekiedy umiejętnością opisową, w przeważnej części eksperymentalną, a o ile na podstawie tych doświadczeń dają się wyprowadzić ogólniejsze prawa, teoretyczną.

Obserwacya i eksperyment nie zostały jednak zawsze ze skutkiem zastósowane, a ztąd płynie, iż wszelkie indukcye na danych eksperymen-

talnych oparte są niezupełne, prawo ogólne w ten sposób wyprowadzone może być tylko przypuszczeniem, hypotezą. Dość przeglądnąć historyę chemii nowoczesnej, aby się przekonać, iż dotychczas nie masz (oprócz teoryi atomistycznej Daltona) żadnego ogólnego prawa, z którego dają się wyprowadzić zjawiska chemiczne jako prawidłowe następstwa. Były tylko i są same hypotezy, z których każda oddawszy znakomite usługi umiejętności, ustępowała miejsca innej, ogólniejszej hypotezie. Być może, że podobna gra hypotez jeszcze długo powtarzać się będzie, że jeszcze długo braknie ogólnej teoryi zjawisk chemicznych, to jednak pewna, iż z każdą sumienną hypotezą zbliża się umiejętność nasza coraz więcej do swego celu.

Jedną z nowszych jest hypoteza o niezmiennej wartościowości pierwiastków. Dzięki prostocie, jaką się cechuje, przyjęto ją prawie powszechnie a konsekwencye z niej płynące spowodowały niezliczone odkrycia. W miarę jednak rozszerzania się zakresu badań, zaczęły się pojawiać coraz liczniej niektóre sprzeczności, których hypoteza ta usunąć nie zdołała bez opierania się na innych mniej szczęśliwych pomysłach, a więc bez zatracenia swej prostoty. Wkrótce przeto po ukazaniu się na widowni chemicznej stała się hypoteza przedmiote n sporu między uczonymi, który, ponieważ faktami a więc eksperymentem walczyć musiano, przysporzył umiejętności niemałe korzyści. Rezultatem sporu tego była jednak modyfikacya hypotezy samej.

Hypoteza o wartościowości stoi w bardzo błiskim związku z innemi ją poprzedzającemi, i tak n. p. można by ją nazwać tylko dalszem rozwinięciem t. z. teoryi typów Gerhardta, lub jak autor powiada uzupełnieniem teoryi atomistycznej Daltona. Stosunek ten jest o tyle ciekawym o ile wyjaśnia niejako genezę hypotezy o watościowości. Godzi się przeto bodaj w krótkości naszkicować historyą ważniejszych hypotez chemicznych, począwszy od teoryi atomistycznej Daltona.

Stosunki proste, w jakich pierwiastki łączą się chemicznie ze sobą, naprowadziły Daltona (1809) na pomysł równie prosty o atomach, t. j. najmniejszych cząstkach pierwiastków mogących brać udział w reakcyach chemicznych. W skutek łączenia się atomów powstają najmniejsze cząstki połączeń chemicznych nazwane później drobinami. Oto w krótkości teorya atomistyczna Daltona. Nadmienić wypada, iż i fizyka przyjmuje istnienie atomów, iż wszystkie zjawiska można uważać za prawidłowe następstwa teoryi atomistycznej; tym sposobem stała się teorya ta świetnym początkiem chemii umiejętnej, punktem wyjścia we wszystkich późniejszych badaniach.

Lecz teorya ta musiała koniecznie wzbudzić inne pytania. Atomy musiały posiadać pewien ciężar, atomy musiały posiadać pewne własności, w atomach musiała spoczywać siła, której skutkiem jest łączenie się atomów. W oznaczaniu ciężaru atomowego położyli największe zasługi Avo-

gadro, Mitscherlich, Dulong i Petit. O naturze atomów, o siłach w nich spoczywających można było tworzyć rozmaite hypotezy. Głośna swego czasu była hypotoza Berzeliusa, według której przyczyną łączenia się atomów jest siła elektryczna dodatnia i ujemna, jakiemi rozmaite atomy w rozmaitej mierze są wyposażone. On też wprowadził wzory, których do dziś używamy, a które miały wyrażać ilość i jakość atomów biorących udział w składzie drobiny. Reakcye chemiczne, jakim połączenia podlegają, rozmaite własności fizyczne i t. d. kazały się domyślać pewnego ułożenia atomów w drobinie. Obok wzorów ryczałtowych powstały tym sposobem wzory wyrozumowane. Hypotezy Berzeliusza wywarły ogromny wpływ swego czasu i przyczyniły się bardzo do rozwoju chemii. Z rozwojem tym jednak straciły hypotezy te coraz wiącej racyę bytu. I tak Dumas i Laurent we Francyi zrobili odkrycie, które zadało cios stanowczy hypotezie Berzeliusa. Badacze ci udowodnili, iż pierwiastki mogą się w połączeniach wzjemnie podstawiać; i tak pokazało się, iż w kwasie octowym, któremu przysłuża obecnie wzór $C_2H_4O_2$, dają się trzy atomy wodoru z łatwością podstwawić przez chlor, a powstałe połączenie, kwas trójchlorooctowy posiada własności bardzo zbliżone do kwasu octowego. Z drugiej strony wykazał Melsens, iż kwas trójchlorooctowy pod wpływem wodoru in statu nasc. zamienia się z łatwością na kwas octowy. W wypadku tym zachodziła w każdym razie sprzeczność z hypotezą elektro-chemiczną, H i Cl dwa pierwiastki o zupełnie przeciwnych własnościach elektro-chemicznych nie mogły się według hypotezy Berzeliusa w żaden sposób wzajem podstawiać. Spór uczonych jaki się wywiązał z tego powodu zakończył się klęską hypotezy elektro-chemicznej.

Teorya substytucyi nabierała coraz większego znaczenia; doznała ona bliższego określenia a właściwie ograniczenia. Tylko te ciała mogą być uważane za produkta podstawienia, które z pierwotnem macierzystem okazują podobieństwo. Badania wykazały iż tylko Cl, Br, Io, Fl, grupa NO_2 działają podstawiająco w powyższem znaczeniu, zaś z podstawiania wodorów przez O, S, i t. d. powstają ciała nie objawiające żadnej z pierwotnemi analogii. Porównywanie przeto produktów podstawienia z ciałami macierzystemi rzuciło nieco światła na rolę, jaką pierwiastki względem siebie w drobinie odgrywają, nareszcie na natnrę tychże. W dalszej konsekwencyi wynikła z porównywania tego idea typów, która nieco później tak wielką odgrywa w chemii rolę. Myśl tę poruszył w roku 1839 pierwszy Dumas, jakkolwiek zasługę prawie wyłączną ponosi Laurent. Zamknął on ją w następujących słowach:

1. Pierwiastki znajdujące się w połączeniu chemicznem, dają się w bardzo wielu razach podstawić według równoważników przez inne pierwiastki lub ciała złożone, zachowujące się jak pierwiastki.

2. Produkt podstawienia posiada ten sam typ chemiczny co ciało macierzyste, a pierwiastki podstawiające odgrywają taką samą rolę co pierwiastki podstawione.

Wielkiej doniosłości jest dodatek w pierwszej definicyi. Nietylko Cl, Br, Io i t. d., działają podstawiająco, lecz także i ciała złożone zachowujące się jak pierwiastki. Podczas walki, jaką staczały dwie szkoły: Berzeliusa i francuska między sobą, nie zawsze kierowano się słusznością. Pomysły Dumasa, Laurenta, Gerhardta znachodziły w Berzeliusu dość uszczypliwego krytyka, ubolewającego nieraz nad stanem chorobliwym umysłu francuskich chemików, którzy na odwrót odpłacili się faktami i bezwzględnem zarzuceniem hypotez Berzeliusa. Nawet i dodatnie strony których hypotezy te bezsprzecznie wiele miały, nie ostały się przed pomysłami francuskich chemików. Zwrot stanowi zawiązek teoryi typów przez Dumasa. Ciała złożone zachowujące się jak pierwiastki były niczem innem jak rodniami Berzeliusa. Zaczęto odkrywać, iż dla lepszego uwydatnienia rozmaitych reakcyj dobrze jest używać wzorów wyrozumowanych, jak to już dawno Berzelius uczynił. W szeregach heterologicznych, t. j. mieszczących w sobie połączenia genetycznie wzajem związane, jak n. p. alkohol, aldehyd, kwas octowy i t. d., zaczęto używać wzorów synoptycznych; część wspólną ciałom należącym do jednego szeregu pisano w nich odrębnie. Wzory synoptyczne dziś należą już do historyi; odgrywały jednak ważną rolę, były bowiem przededniem nowej, obie szkoły, obejmującej hypotezy. Żeby jednak pojednanie obu kierunków nastąpić mogło, musiały tak z jednej jak i z drugiej zajść rozmaite ustępstwa: Gerhardt, Dumas przyjęli rodnie Berzeliusa, jednakże nie w ich pierwotnem znaczeniu. Szkoła Berzeliusa przeprowadziła swą hypotezę, porobiwszy ustępstwa na korzyść strony przeciwnej. W r. 1839. postawił Gerhardt swoje theorie albo loi des restes, która właśnie jest jakby wyrazem zainaugurowanego kompromisu. Rodnie Gerhardta są prawie te same co Berzeliusa, lecz pozbawione wszelkich hypotetycznych własności. Stały się one częściami połączeń nie doznającemi zmian w reakcyach. Stały się więc po odjęciu części zmiennych, resztami połączeń.

Te same fakta, które spowodowały przyjęcie rodniów czyli reszt posłużyły do rozwinięcia idei o typach. Wkrótce też słyszymy o t. z. teoryi typów Gerhardta. Prześliczne prace pp. Wurtza i Hofmana nad związkami pochodnymi amoniaku, wykazały, iż istnieje w świecie organicznym wielki dział połączeń przypominających NH_3, z którego przez podstawienie wodorów przez rodnie organiczne powstają. Czyż nie było słusznym wnioskiem iż połączenia te należą do tego samego typu, posiadają tę samą budowę co ich prototyp NH_3. W r. 1851 ogłosił Williamson swe klasyczne badania nad tworzeniem się i budową eterów, z których

wynika, iż etery, bezwodniki kwasów, alkohole, dają się wyprowadzić z drobiny wody zastępując wodory w tejże w całości lub w części przez rozmaite rodnie. A więc etery, alkohole, bezwodniki kwasów, kwasy, posiadają zapewne tę samą budowę co drobina wody.

Odkrycia te były wstępem do teoryi typów Gerhardta, którą ogłosił w r. 1854. Treść jej da się zebrać w następujących słowach:

Zestawiając połączenia objawiające analogię w zachowaniu się chemicznem, otrzymujemy szeregi lub grupy ciał, w których każde ogniwo może być przedstawicielem innych. Dogodność wymaga, iżby przedstawicielami połączeń należących do jednego szeregu były połączenia najprostsze, które z tego powodu typami nazwać można. Typów takich znamy kilka i tak H_2O, HCl, HH i NH_3. Wzory wyrozumowane są tylko wyrazem zachowania się ciał w rozmaitych reakcyach chemicznych.

Teorya ta zachowała się do dziś w jej pierwotnym stanie; myśl została zawsze jedną i tą samą, tylko sposób zastosowania jej doznawał zmiany. I tak n. p. powstały wkrótce t. z. typy złożone (proste i mięszane). Są to tylko uwielokrotnione typy złożone. I tak n. p. kwas siarkowy H_2SO_4 wyprowadzał się od typu $2H_2O$, w którym dwa wodory odrębnych drobin wody zostały zastąpione przez grupę SO_2. W skutek takiego podstawienia sprzęgły się obie drobiny w jedną. W podobny sposób wyprowadzano kwas fosforowy od 3 drobin wody i t. d. Hypoteza ta znalazła bardzo szerokie zastosowanie w chemii organicznej.

Z teoryi substytucyi Laurenta i typów Gerhardta wysnuł Kekule hypotezę o wartościowości pierwiastków. Teorya substytucyi wykazała, iż pierwiastki podstawiają się wzajem według stosunków atomowych. Zaś teorya typów sprowadzała w dalszych konsekwencyach wszystkie możliwe połączenia do jednego i tego samego typu, do jednej lub kilku drobin wodoru. Pokazało się, iż Cl, Br, Io, Fl i bardzo wiele rodniów organicznych zastępują zawsze 1 atom wodoru, tworząc połączenia należące do pierwszego typu, t. j. do HH, iż atom S, Se, Te, O i wiele rodniów zastępują zawsze dwa atomy wodoru, tworząc połączenia należące do typu H_2O lub do dwukrotnego typu (HH) pierwszego; że połączenia N, P, Sb, As. Bi dają się wyprowadzić od 3 drobin wodoru, przez podstawienie trzech atomów wodoru z oddzielnych drobin przez jeden atom tych pierwiastków, że nareszcie węgiel podstawia 4 atomy wodoru z czterech oddzielnych drobin, przyczem powstają połączenia należące do czwartego ogólnego typu CH_4.

Ta różnosilność pierwiastków stała się u Kekulego własnością istotną atomów, która tłumaczy zjawiska chemiczne. Ponieważ dalej czworosilność węgla tłumaczyła prawie bez wyjątku wszystkie połączenia węglowe, dział połączeń najliczniejszy i najwięcej zbadany, przeto wnioski tą

drogą otrzymane zastosował Kekule mutatis mutandis do pierwiastków należących do grup poprzednich, nareszcie per analogiam do wszystkich innych pierwiastków. Oto geneza hypotezy o wartościowości.

Hypoteza ta brzmi jak następuje: [1])

Pierwiastki łączą się między sobą według stosunków stałych i wielokrotnych. Prawo stosunków stałych tłumaczy całkowicie teorya atomistyczna Daltona; nie tłumaczy zaś prawa stosunków wielokrotnych. A mianowicie nie tłumaczy teorya Daltona, dlaczego atomy pierwiastków łączą się z innymi w pewnych stosunkach chętniej (lieber) niż w innych. To zadanie spełnia hypoteza o wartościowości pierwiastków. Jest ona modyfikacyą, dalszem rozwinięciem teoryi Daltona. Wartościowość przeto jest istotną stałą własnością atomów równie jak ciężar atomowy.

Pierwiastki łączą się na mocy siły przyciągającej, którą tylko w skutkach znamy. Stosunki liczbowe objawiające się w połączeniach pierwiastków uprawniają do przypuszczenia, iż są atomy posiadające jeżeli wolno się wyrazić kilka punktów zaczepnych. Myśl tę wyrażamy dzieląc pierwiastki na jedno, dwu, trój i czworo wartościowe. Być może, iż przyszłość zmusi nas do przyjęcia pierwiastków pięcio, sześcio, lub w ogóle wielo wartościowych.

We wszystkich połączeniach atomistycznych są wartościowości pierwiastków częściowo lub całkowicie nasycone przez waśtościowości innych pierwiastków.

Atomy jednorodne mogą się łączyć równie między sobą jak i z innymi.

Połączenia, powstające wskutek nasycenia wartościowości pierwiastków nazywamy atomistycznemi. Są to połączenia chemiczne w prawdziwem słowa tego znaczeniu. One tylko mogą istnieć w stanie pary.

Obok nich istnieją połączenia drobinowe: są to nagromadzenia dwóch lub więcej drobin. Z tego też powodu połączenia te są mniej trwałe niż odpowiednie połączenia atomistyczne, nie mogą istnieć w stanie pary, lecz rozkładają się w wyższej ciepłocie na drobiny w nich się znajdujące. Połączenia drobinowe są pierwszego, drugiego i t. d. rzędu, stosownie do ilości drobin je składających."

Oto w krótkich słowach zasada hypotezy o wartościowości pierwiastków. Była ona czemś więcej niż t. z. teorya typów Gerharda, która już od dawna musiała walczyć z najróżnorodniejszymi zarzutami. Miała ona wytłumaczyć łączenie się pierwiastków. I rzeczywiście zastósowywano ją bardzo często i z wielkim powodzeniem; związek rozmaitych połączeń dotychczas luźno stojących stał się widocznym, liczne konsekwencye deduktywnie z niej wyprowadzone zostały po większej części eksperemental-

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1864 — 681.

nie stwierdzone. Właśnie tej okoliczności zawdzięczyć należy, iż hypoteza ta wkrótce zapanowała w chemii umiejętnej. Lecz z drugiej strony istniały już w początkach niektóre fakta, które z hypotezą Kekulego nie zawsze były w zgodzie. Z czasem zaczęły się pojawiać liczne zarzuty; uczeni podzielili się na trzy obozy, zwolennicy hypotezy musieli walczyć z przeciwnikami, którzy hypotezę tę bądź to całkowicie zarzucili, bądź też którzy wprowadzali rozmaite mniej lub więcej usprawiedliwione zmiany.

Zestawiamy najważniejsze momenta tej walki.

Ciekawa jest polemika między Kekulem a Naquetem [1]) wkrótce po pojawieniu się hypotezy o wartościowości. Kwestyą arcyważną było pytanie czy wartościowość jest raz na zawsze stałą, czy też zmienną własnością atomów. Według Naqueta jest ona jedną i drugą stosownie do sposobu pojmowania wartościowości. Jeżeli takowa oznacza stopień nasycenia atomu w połączeniach, które dany pierwiastek tworzy, wtedy jest ona dla jednego i tego samego pierwiastku rozmaitą. Rozumiejąc zaś pod wartościowością najwyższy stopień nasycenia, musi być zawsze stałą niezmienną Naquet przychyla się do drugiego sposobu pojmowania. Połączenia jak SCl_4, SCl_4, $Te\,Br_4$ i td. są wyrazem czworowartościowości Se, Se, Te,. Również czworowartościowym jest O a to na podstawie analogii między O a S, Se, Te, mimo iż czworowartościowość O^{u} nigdy nie występuje.— Azotowce są pięciowartościowymi i t. d. Wartościowość właściwa pierwiastkom niezawsze może wystąpić, zależy to od rozmaitych przyczyn, których dokładnie nie znamy.— Połączenia drobinowe istnieją rzeczywiście, lecz definicya tychże podana przez Kekulego jest niedostateczną. Istnienie lub nieistnienie w stanie pary nie jest wcale różnicą między połączeniami atomistycznemi a drobinowemi; gdyby zdolność istnienia wstanie pary stanowiła o atomistycznym lub drobinowym składzie połączń wtedy kierując się konsekwencyą należałoby wiele połączeń nie istniejących w stanie pary a mimo to i słusznie za atomistyczne jak n. p.: H_2SO_4 uważanych, przenieść do drugiego działu tj.: drobinowych. — Różnica między połączeniami atomistycznemi a drobinowemi jest inna a da się wyrazić w następujący sposób: Połączenia atomistyczne biorą jako takie udział w reakcyach chemicznych ulegając podwójnemu rozkładowi; podczas gdy połączenia drobinowe zachowują się jako nagromadzenia kilku drobin. Z pierwszych powstają napowrót połączenia atomistyczne, bez zmiany w wartościowości, drugie w reakcyach tych rozkładają się. Na tej podstawie atomistycznemi są SCl_4 PCl_5 i td.

Zapatrywania Naqueta odbiegają przeto dość daleko od zapatrywań

[1]) Zeitschrift für Chemie 1864 — 687.

Kekulego; z wyjątkiem niezmiennej wartościowości, niemasz między niemi nic wspólnego.

Podobnem jest zapatrywanie Erlenmeyera. [1]) Jeżeli wartościowość oznacza sumę równoważników jednego pierwiastka, w tedy musi być niezmienną. Jeżeli zaś jest wyrazem tej ilości równoważników, która w poszczególnych wypadkach się objawia, wtedy jest ona zmienną, Wartościowość jest według Erlenmeyera sumą równoważników a jako taka stałą zawsze, jedną i tą samą. Nie zawsze jednak występuje cala wartościowość na jaw; zależy to od siły powinowactwa wzajemnego atomów bądź też od innych warunków, których dokładnie wyrazić nie umiemy.

W zapatrywaniach tych spotykamy się po raz pierwszy z identyfikacyą wybobrażenia równoważności i ważności pierwiastków. Coś podobnego lubo w nieco wyższym stopniu pojawia się w zapatrywaniach Wurtza [1]) Rozumuje on w następujący sposób: Rozmaite pierwiastki łączą się z rozmaitemi ilościami H^u, Cl^u, Br^u Jo^u Fl^u; nie są więc pod tym względem równoważne. Zdolność rozmaitego nasycenia się zowie Wurtz wartościowością pierwiastków. Byłaby ona dla danego pierwiastka stałą i niezmienną, gdyby tenże łączył się z H, Cl, Br, Jo, Fl, i t. d. tylko w jednym stosunku. Tymczasem faktem jest, iż jeden i ten sam pierwiastek może się łączyć np.: z Cl w kilku stosunkach. PCl_3, PCl_5, NH_3, NH_4Cl, ICl, ICl_3, SCl_2 i SCl_4 i t. d. Teorya Daltona wykazuje przeto, iż zdolność nasycania się pierwiastka stopniowo się wyczerpuje, a stąd płynie iż wartościowość jest zmienną. S jest dwu i czworowartościową, N, P, As, Sb, Bi i td. są trój i pięciowartościowymi, Jod jest jedno i trój wartościowym i td. Być może iż pierwiastkom tym przysługuje jeszcze inna wyższa lub niższa wartościowość, gdyż są możliwe połączenia tych pierwiastków i w innych stosunkach. Przyszłość to okaże.

Wurtz przeto stoi na czysto doświadczalnym gruncie. Wartościowość pierwiastków jest rozmaitą stosownie do połączeń z których ją wyprowadzamy. Nie jest przeto wyrazem absolutnej zdolności nasycania się pierwiastków, tylko wyrazem rozmaitej równoważności tychże w rozmaitych połączeniach. — Jak przeto Wurtz zarzuca wartościowość przyjętą przez Kekulego, tak też nie zgadza się z Naquetem, Erlenmeyerem ktorzy tylko inną wartościowość wybrali. Dlaczego S, Se, Te mają być tylko czworowartościowemi? wszak istnieją połączenia H_2S, H_2Se, H_2Te? Wartościowość jest równie zmienna, jak równoważnik. — Jest ona summą równoważników danego pierwiastka; rozmaita wartość ostatniej pociąga zmienność pierwszej.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1865 — 615.

[1]) Cmpt. rend. 1865. Leçons sur la philosophie chimique.

Również jak Naquet nie zaprzecza on bynajmniej istnienia połączeń drobinowych, pojmuje je jednakowoż nieco inaczej. Dopatruje pewnego stopniowania się powinowactwa chemicznego. Pierwszem jest łączenie się rozmaitych soli z wodą krystalizacyjną; w połączeniach tych istnieje woda jako taka. Drugiem jest łączenie się soli bezwodnych z wodą w rozmaitych stosunkach: objawia się ono tylko podwyższeniem temperatury. Pierwsze i drugie rozpadają się z łatwością na pojedyncze składniki a w reakcyach chemicznych biorą udział tylko składniki jako odrębne drobiny. Z tego też powodu nie uważa połączeń: NH_4 Cl, PCl_5, ICl_3 za drobinowe PCl_5 z H_2O daje PCl_3O. NH_4Cl tylko jako atomistyczne połączenie może objawiać analogią z chlorkami alkaliów; działaniem 3 drobin octanu srebrowego na JCl_3 otrzymuje się połączenie $J(C_2H_3O_2)_3$. Wszystkie one ulegają rozkładowi w wyższej ciepłocie; rozkład ten jednak nie przemawia bynajmniej za tem iż i w zwykłej temperaturze są połączenia te drobinowemi.

Zapatrywania Wurtza zgadzają się jednakowoż z temiż Kekulego w jednej kwestyi. Ponieważ wartościowość wybrana na podstawie stosunków wielokrotnych nie zawsze była w zgodzie z teoryą typów, nadto ponieważ przybierała bardzo rozmaite wartości, przeto starał się Wurtz również jak Kekule o ścieśnianie granic, w których wartościowość zmieniać się może. I tak mówi Wurtz na str. 155 swych Leçons de philosophie chimique:

Rien ne plus simple, que d'apprécier l'atomicité d'un élément, lorsqu'il est engagé dans une combinaison avec un autre élément reconnu monoatomique tel que l'hydrogène ou le chlore. L'atomicité de cet élément dans un composé donné est exprimé par la somme des éléments monoatomiques, qui sont combinés avec lui. Il est évident d'ailleurs, que les groupes composés, qui équivalent à un élément monoatomique, peuvent donner de même la mesure de l'atomicité. De même, la mesure de l'atomicité est exemple de difficultés lorsqu'il s'agit de la combinaison d'un corps simple avec un seul élément polyatomique. Dans l'oxyde de carbone, le carbone ne manifeste que deux affinités, puisqu'il est uni à un seul atom d'oxygène diatomique. Mais lorsque plusieures atomes d'oxygène ou d'un autre élément polyatomiques entrent en combinaison avec un autre corps simple, l'atomicité de ce dernier pourrait ne pas être exprimé par la somme des affinités, qui resident dans les atomes d'oxygène. En effet, deux cas peuvent présenter ici. Ou bien toutes les affinités de l'oxygène sont saturées par celles de l'autre élement, et il en est ainsi pour les acides: carbonique (CO_2), silicique (SiO_2), phosphorique (P_2O_5), borique (Bo_2O_3), stannique (SnO_2) etc., ou bien les atomes d'oxygène se saturent partiellement entre eux, formant pour ainsi dire, une

chaine aux extrémités de laquelle d'autres éléments viennent se souder, par exemple dans l'acide perchlorique anhydre Cl_2O_7. Dans l'acide perchlorique hydraté $HClO_4$ les atomes d'oxygène se soudent les uns aux autres chacun d'eux perdant une affinité par son union avec chacun des ces voisins, de telle sorte, que les derniers seuls conservent une affinité libre qui est satisfaite soit par de l'hydrogène soit par du chlore:

$$Cl_2O_7 = Cl—O—O—O—O—O—O—O—Cl.$$

$$HClO_4 = H—O—O—O—O—Cl.$$

Ces remarques s'appliquent aussi aux metaux i t. d.

Do tych samych wniosków doszedł Kekule inną drogą, nadto nadał łańcuchowaniu się tlenów obszerniejsze znaczenie.

Jak Wurtz zgadza się z Kekulem przynajmniej co do punktu wyjścia w wyborze wartościowości, tak z drugiej strony wywody Kolbego i Blomstranda są przeprowadzeniem myśli już przez Wurtza poruszonej aż do najdalszych konsekwencyj.

Rozdwojenie na polu teoretycznem snujące się jak nić wśród całej historyi nowoczesnej chemii odbiło się także w niedawnych jeszcze czasach. Jak pierwej Berzelius i jego szkoła zwalczała pomysły Laurenta, Dumasa i Gerhardta, tak obecnie zajmują Kolbe i Blomstrand zwolennicy pomysłów Berzeliusa względem hypotezy Kekulego stanowisko wręcz przeciwne. Każde twierdzenie a raczej przypuszczenie Kekulego ma swe bardzo ważne przeciwstawianie w pomysłach Kolbego i na odwrót. Negacya hypotezy Kekulego jest teoryą Kolbego i Blomstranda. Śmiało można twierdzić, iż dopiero w ostatnich czasach wystąpiła na jaw prawdziwa różnica dwóch oddawna istniejących kierunków w chemii.

Blomstrand zwalcza w dziele swem: *Die Chemie der Jeztzeit von Standpunkte der elektrochemischen Auffassung aus Berzelius Lehre entwickelt (1869)* hypotezę Kekulego dość szczegółowo. Nie możemy pominąć bodaj krótkiego streszczenia tej krytyki, a to głównie w celu wykazania dyametralnej różnicy w zapatrywaniach szkoły Berzeliusza z jednej, a teorji typów Gerhardta z drugiej strony.

Na początku zestawia daty historyczne według których pojęcie o wartościowości pierwiastków już dawno istniało. Berzelius zapytywał niejednokrotnie, czem tłumaczą się stosunki wielokrotne, w jakich łączenie pierwiastków się odbywa. Badania Wurtza[1]) nad NH_3 i związkami pochodnymi, wywody Kolbego[2]) wszystkich połączeń organicznych od CO_2), badania Bayera[3]) nad połączeniami arsenoorganicznemi przemawiały ci-

---

[1]) Ann. 1848 — 1849.
[2]) Ann. 113 — 293.
[3]) Ann. 187 — 257.

chaczem za wartościowością pierwiastków. Kekule pierwszy ujął ją w kształcie prawa; hypoteza Kekulego jest spekulacyą a priori, bynajmniej nie odpowiadającą rzeczywistości. Wartościowość czyli zdolność łączenia się w rozmaitych stosunkach iest istotną własnością pierwiastków równie jak ciężar atomowy. Z tego jednak nie wypływa, iż musi ona być niezmienną C posiada zdolność nasycania się czterema atomami H^u Cl^u itd., dwoma atomami tlenu, w niektórych razach łączy się tylko z jednym atomem tlenu, a własność ta węgla może być także istotną. — Definicya wartościowości podana przez Kekulego nie jest bynajmniej ścisłą. I tak powiada na stronie:

„Die neue Modification der Daltonschen Atomlehre soll erklären, warum die Atome der verschiedenen Elemente sich in gewissen Verhältnissen „lieber“ verbinden als in andern. Es würde also auch die Atomigkeit nur das mehr oder minder, das lieber oder unlieber, aber nicht das Unveränderliche, dass an und für sich gegebene angereigt werden, wass wiederum die Definition von der umvandelbaren Wertigkeit wenig entspricht“. N jest trójwartościowy, gdyż tworzy chętniej połączenia należące do typu NH_3. Konsekwencya wymaga, iż by fosfor, który tworzy chętniej połączenia należące do typu PX_5 był pięciowartościowym. Zarzut ten więcej słowny niż istotny popiera następnie dowodami zaczerpniętymi z rzeczywistości. Hypoteza o niezmiennej wartościowości dopuszcza bardzo liczne wyjątki, które stara się tłumaczyć innemi jeszcze mniej prawdopodobniejszemi przypuszczeniami. Wyjątki te są dwojakie. U jednych wartościowość podana jest za wysoką, u drugich za niską; pierwsze pozbawione są właściwic wszelkiego tłumaczenia; twierdzenie, iż w połączeniach atomistycznych mogą się wartościowości pierwiastków nasycać całkowicie lub częściowo, cechuje się nadzwyczaj wielką dowolnością. A więc z pojęciem niezmiennej wartościowości zgadza się calkowicie, jeżeliby trójwartościowy N działał tylko dwoma wartościowościami. C jedną lub trzema itd. — Co się tyczy wyjątków drugiego rodzaju, takowe równie jak pierwsze wykazują niedostateczność hypotezy Kekulego. Podział połączeń na atomistyczne i drobinowe oparty na dowodach przez Kekulego podanych, jest sztuczny, co więcej sprzeczny w codziennem doświadczeniem W podziale widzi Blomstrand jednostronność, tendencyjność niczem nie usprawiedliwioną. PCl_5 SCl_5, NH_4Cl itd. są połączeniami drobinowemi bo się rozkładają w wyższej ciepłocie. Zaś połączenia jak $POCl_3$, $SOCl_2$, SO_2, SO_3 itd., które istnieją w stanie pary a więc są atomistyczne a jako takie przemawiają za pięciowartościowością P^u N^u, za cztero- i sześciowartościowością siarki, nie dają wyobrażenia o wartościowości rzeczonych pierwiastków, a to dla tego, iż nieznaną jest budowa tych połączeń

$POCl_3$ może być $P \begin{matrix} -OCl \\ -Cl \\ -Cl \end{matrix}$ a więc P jest trójwartościowym. — Tendencyjność ta wykazuje się dobitniej na następującym przykładzie: $CO+Cl_2=COCl_2$ fosgen istnieje w stanie pary, ztąd C czworowartościoy; zaś $SO_2+Cl_2=SO_2Cl_2$ istnieje w stanie pary lecz budowa tego połączenia może być $S \begin{matrix} -OCl \\ -OCl \end{matrix}$ gdyż połączenie H_2S przemawia za dwuwartościowością S. Czyż nie można równem prawem przedstawić fosgen wzorem $C \begin{matrix} -OCl \\ -OCl \end{matrix}$?

Różnica podana przez Kekulego między połączeniami drobinowemi a atomistycznemi jest niedostateczną. H_2SO_4 nie istnieje w stanie pary, a mimo to nie masz żadnego chemika, którąby połączenie to nazwał drobinowem.

Dalej podnosi Blomstrand, iż Kekule, który głównie walczy przeciw teoryom Berzeliusa, obrania je w kwestyi połączeń drobinowych. W naturze nie masz żadnej różnicy między połączeniami atomistycznemi a drobinowemi. Drobinowem nazywamy każde połączenie, o którego budowie nic nie wiemy. W miarę postępu chemii nikną one coraz więcej. I tak Berzelius uważał prawie wszystkie połączenia za drobinowe, ponieważ ułożenia atomów w nich zbadać nie mógł. Wodorotlenki były połączeniami tlenków z wodą, kwasy połączeniami bezwodników z wodą itd. Berzelius przypuszczał, iż po połączeniu się tlenków i bezwodników z wodą nastąpiło przestawienie atomów, lecz niemogąc go doświadczeniem sprawdzić, zadowalniał się wzorami empirycznymi. Salmiak był u niego $NH_4.Cl$ a nie $NH_3.HCl$, jak właściwie przyjąć był powinien, gdyż tylko wzór $NH_4 \cdot Cl$ mógł tłumaczyć analogią zupełną z KCl, NaCl, LiCl itd.

Dzisiaj uważamy wszystkie te połączenia za atomistyczne, przyszłość zniesie zupełnie dział połączeń drobinowych. — Z tego wypływa, iż nie masz właściwie połączeń drobinowych w naturze, a podział jaki robimy jest wyrazem niedokładnej znajomości zjawisk chemicznych, jest tylko czasowym. Hypotezę Kekulego, która uważa pewne połączenia raz na zawsze za drobinowe trudno nazwać postępem nowoczesnej chemii.

Nareszcie występuje Blomstrand przeciw twierdzeniu Wurtza i Kekulego, jakoby połączenia pierwiastków z tlenem nie mogły dać wyobrażenia o wartościowości tychże, gdyż tleny mogą się w regularny sposób łańcuchować ze sobą. Nie przyjmuje hypotezy o łańcuchowaniu się tlenów w tych wypadkach co Kekule, Wurtz i inni. O ile przypuszczenie to ma racyą bytu, okaże się niżej.

Walka uczonych z powodu hypotezy o wartościowości da się streścić w kilku punktach. Jedni przyjmowali hypotezę Kekulego w nieco

zmienionej formie, inni zarzucali ją całkowicie, jako spekulacyą a priori. Nadto pojęcie o wartościowości ulegało ciągłej zmianie, wartościowość była stałą lub zmienną własnością atomów; była sumą równoważników, lub też przedstawiała rozmaite równoważniki, jakie jeden i ten sam pierwiastek posiadać może. I dziwna rzecz, każda strona umiała postawić w obronie swych zdań bardzo przemawiające argumenta i na odwrót każdej z nich można było zarzucić bardzo wiele braków. Pochodzi to głównie ztąd, iż nie odróżniano należycie omawiania faktów, od tychże tłumaczenia, iż nie oceniano nawzajem różnicy stanowisk, jaka w każdym razie zachodziła między stronami walczącemi. Kekule pragnie tłumaczyć, przeciwnicy zaś niezmiennej wartościowości uchylają tłumaczenie Kekulego, stawiając natomiast według ich zdania inne więcej rzeczywistości odpowiadające tłumaczenia, które ponieważ są tylko słownem odbiciem faktów, na miano hypotezy a co więcej teoryi wcale nie zasługują. Słuszność po stronie Kekulego, skoro o tłumaczeniu; słuszność po stronie Wurtza i Blomstranda, skoro tylko o faktach mowa. Ostatni staje jeszcze na stanowisku obserwacyi, pierwszy poszedł o krok dalej.

Doświadczenia gromadzące się z dniem każdym w niesłychany sposób przyczyniały się coraz więcej do sprawdzenia, skontrolowania hypotezy Kekulego i jej przeciwstawień, a jakkolwiek dotychczas nie łatwo wyrzec rozstrzygające w tej sprawie słowo, zaprzeczyć nie można, iż w wielu razach zdobyły badania nowe stanowiska, z których teorye chemiczne w ogóle a hypotezę o wartościowości w szczególe rozpatrywać należy. I tak np. stosunek zachodzący między własnościami fizycznemi a chemicznemi jeszcze do niedawna nieodgadniona tajemnica, zaczyna być zrozumiałym, jakkolwiek dopiero początki na tem polu zanotować można; są to początki w każdym razie nadzwyczaj świetne, rokujące bardzo ważne odkrycia, a już dziś rzucają niekiedy wiele światła na istotę zjawisk chemicznych. Oczywiście, że umiejętność nie zaniedbuje korzystać z tych odkryć, i że one mogą także przyczynić się do rozjaśnienia kwestji o wartościowości. Powtóre: Badania rozmaitych reakcyi, jakim ciała podlegają, wykazują pewne prawa, według których drobiny są zbudowane. Ułożenie atomów w drobinie uważane za pium desiderium przez wielu chemików, za mrzonkę tylko szkodliwie oddziaływającą na postęp umiejętności — powoli za pomocą analizy i syntezy, dwóch arcypotężnych środków umiejętnej chemii, przybiera coraz wyrazistsze kształty, a dziś jakkolwiek jeszcze bardzo wiele do zrobienia pozostaje, wiemy niekiedy z pewnością, według jakich praw budowa połączeń z pierwiastków jakby z pojedynczych ogniw się odbywa. I znowu uzyskano pewne bardzo wskazówki w celu sprawdzenia hypotezy o wartościowości pierwiastków. Po trzecie: Związek najrozmaitszych zjawisk fizycznych i chemicznych spowo-

dował pewną jednolitość w teoryach a raczej hypotezach chemicznych. Jedna zespolona ściśle z drugą wzajem się kontrolują. Sprzeczność z jedną pociąga za sobą bliższe zbadanie innych. Jeżeli dziś jeszcze jednolitość ta nie jest dokonaną, spodziewać się możemy, iż jest ona niedaleką, iż stoimy w przededniu jednej ogólnej teoryi chemicznej. Ścisły związek zachodzi między hypotezą Kekulego a innemi i właśnie ten związek jest bardzo pożądanym środkiem w celu zbadania hypotezy o wartościowości.

Z tych uwag okazuje się, iż hypoteza o wartościowości musi doznawać ciągłych zmian w miarę rozszerzającego się coraz więcej widnokręgu zjawisk zbadanych. Nie dziw przeto iż w nowszych i najnowszych czasach pojawiają się w czasopismach naukowych liczne prace, rozpatrujące wartościowość z rozmaitego stanowiska; co więcej, iż dziś można mówić o przeobrażeniu dokonanem hypotezy Kekulego.

Przedewszystkiem godzi się zapytać, jaki cel naznaczył Kekule swej hypotezie o wartościowości? Wartościowość, różnosilność pierwiastków jest równie jak ciężar atomowy istotną, stałą własnością pierwiastków. Ona ma tłumaczyć, dla czego pierwiastki łączą się w tych a nie innych stosunkach, czyli że użyjemy wyrażenia się Kekulego, dlaczego pierwiastki łączą się chętniej w pewnych stosunkach. Hypoteza ta już z samego początku na większą zakrojona skalę, miała zająć miejsce ogólnej teoryi chemicznej, w którą w miarę rozwijania się umiejętności ostatecznie mogła się przemienić. Więcej niż od każdej innej, żądamy od hypotezy wartościowości, przedewszystkiem zgody z rzeczywistością. Hypoteza ta powinna jako przesłanka w naszych sądach doprowadzać do wniosków, które doświadczeniem sprawdzić możemy; mogą tu zajść pewne nieprawidłowości, wyjątki, lecz takowe powinny być pozorne. Wszystkie zjawiska, które nie dają się wyprowadzić w ten sposób przemawiają mniej lub więcej przeciw hypotezie o wartościowości, a to stosownie, czy celem tłumaczenia ich posługujemy się przypuszczeniami już zkąd inąd znanemi i sprawdzonemi, zarazem zgodnemi z hypotezą o wartościowości, czy też uciekamy się do przypuszczeń wątpliwych, niczem nie usprawiedliwionych.

Czy jednak hypoteza o wartościowości spełnia to zadanie? Czy stanie się zczasem ogólną teoryą chemiczną? Okaże się to z następujących uwag:

Najgłówniejszym przedmiotem sporu między uczonymi była niezmienność wartościowości. Jedni nie uważali jej za konieczność logiczną wypływającą z pojęcia i znaczenia wartościowości, inni znowu uważali ją za wręcz przeciwną rzeczywistości, za spekulacyą a priori, usprawiedliwioną tylko bardzo wątpliwą hypotezą typów Gerhardta. I dziś zdania bardzo się rozbiegają, jak to przekonać się można na każdej prawie karcie czasopism chemicznych. Godzi się przeto zapytać, zkąd płyną dwa wręcz

przeciwne zapatrywania się chemików? Kwestyą tę należy rozpatrywać z dwojakiego stanowiska: a mianowicie z czysto spekulatywnego i z doświadczalnego. Możemy się najpierw zapytać, czy niezmienność wartościowości jest teoretycznie usprawiedliwioną, a skoro odpowiedź będzie zgodną z codziennem doświadczeniem, będziemy uprawnieni do przychylenia się bądź to na jedną bądź też na drugą stronę.

Celem nauk przyrodniczych jest wynalezienie w najrozmaitszych zjawiskach przyrody pewnych stałych i niezmiennych przyczyn, które same przez się i w skutek rozmaitego na się oddziaływania powodują rozmaitość zjawisk. Do tego celu dochodzimy badaniem zjawisk, porównywaniem ich ze sobą, wyłączaniem cech wspólnych itd. jednem słowem drogą indukcyi. Jak długo nie uda się wykryć tego związku przyczyn, tak długo poprzestajemy na prostej obserwacyi, na omawianiu faktów. Nie możemy mówić o tłumaczeniu zjawisk chemicznych, dopóki nie uda się wyśledzić pewnych danych, z których zjawiska chemiczne jako prawidłowe następstwa wynikają. Hypotezę Kekulego, która za pomocą wartościowości jako ostatnej i niezmiennej własności pierwiastków, usiłuje wyjaśnić łączenie się tychże, należy powitać jako pierwszy krok próbny.

Wartościowość może być albo istotną własnością pierwiastków, zależną od ich natury, lub też może być wynikiem zewnętrznych okoliczności. Doświadczenie przemawia za pierwszem przypuszczeniem. Rozmaita natura, albo powiedzmy materya pierwiastków, pociąga za sobą rozmaitą wartościowość. Z drugiej jednak strony doświadczenie wykazuje, iż dany pierwiastek nie zawsze występuje z jedną i tą samą wartościowością. W celu wytłumaczenia tego zjawiska możebne są dwa przypuszczenia: a) oprócz wartościowości zależnej od istoty atomu występują inne wewnętrzne siły, a dane połączenie jest wypadkową wszystkich; b) możemy przypuścić, iż w skutek oddziaływania sił zewnętrznych zachodzą zmiany wewnątrz atomu, ostatecznie zmiana wartościowości. Ponieważ jednak doświadczenie uczy, iż atom jest ilością stałą i niezmienną, przeto korzystniej przyjąć pierwsze przypuszczenie. Dopiero gdy doświadczenie okaże niedostateczność lub nieprawdziwość tego tłumaczenia, zadaniem nauki będzie zbadać zmiany zachodzące w zozmaitych wypadkach we wnętrzu atomu, poznać skutki tychże i tym sposobem tłumaczyć zjawiska chemiczne.

Jeżeli jednak wartościowość niezmienna jest na razie zupełnie usprawiedliwioną, nie można przeczyć, iż wartościowość tylko wtedy może tłumaczyć zjawiska chemiczne skoro zbadamy inne okoliczności, które nań oddziaływać mogą. W przeciwnym razie hypoteza o wartościowości będzie rzeczywiście indukcyą niezupełną, a może spekulacyą, a priori.

Uwagi te uwydatniają jasno różnice między hypotezą Kekulego

a jej przeciwstawieniami. Kekule pragnie tłumaczyć zjawiska chemiczne, przeciwnicy zaś zadawalają się od razu omawianiem tychże, jakkolwiek niektórzy nadają mu pozór tłumaczenia, zapominając o sławnem orzeczeniu Laplace'a że podonobne omawianie jest tylko l'expression de l'ignorance, où nous sommes des veritables causes. Stosunek zachodzący między hypotezą o niezmiennej wartościowości i jej przeciwstawieniami określił Kekule [1]) w następujący sposób: „Es hiesse sich des Wortes in einem durchaus abweichenden Sinne von dem bedienen, welchen ich ihm beilegte, als ich es vorschlug, wenn man annehmen wollte, dass die Atomi citāt variabel sei und ein und derselbe Körper bald mit der einen bald mit der andern fuctioniren kenne. Das hiesse den Begriff der Atomigkeit und den der Aequivelent verwachseln. Es bezweifelt Niemand, dass ein und derselbe Körper und selbst Elementar Körper fähig sei mit verschiedenen Aequivalenten zu wirken. *Das Aequivalent kann variiren aber die Atomigkeit nicht.* Im Gegenteil, muss sich die Verschiedenheit der Aequivalente aus der Atomigkeit erklären. Lecz właśnie twierdzenie to wywołało ze strony przeciwnej liczne zarzuty. Erlenmeyer [1]) w przypisku do polemiki Kekulego a Blomstraud w swoim dziele Chemie der Jetztzeit widzą w twierdzeniu tem sprzeczność logiczną. Blomstrand mówi [1]): „Es wäre also ZB.: der C in CO_2 vieratomig weil ein Atom C vier Atomen H aequivalent ist (Kukule's Lehrbuch I, 115) dagegen in dem CO wäre der C zwei H atomen aequivalent, aber den noch nicht zweiatomig, weil die Vieratomigkeit am besten d: h: am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen des Kohlenstoffs erläutert.

Sprzeczność ta jest tylko pozorną. Wurtz zarówno jak Blomstrand rozumieją pod wartościowością zupełnie co innego. Zdolność łączenia się pierwiastków w ogóle zowią wartościowością, a ponieważ jeden i ten sam pierwiastek łączy się z drugim w kilku stosunkach, stąd wnoszą iż wartościowość ta jest zmienną. Wartościowość a równoważność pierwiastków są u nich pojęcia identyczne, wartościowość mnsi by zmienną, jak równoważnik. I tak np. w H_2S atom S^i jest równoważny dwom atomom wodoru, a stąd jest S w tem połączeniu dwuwartościową, podczas gdy w połączeniach SCl_4, SBr_4 atom S równoważy 4 atomy Cl i Br'' czyli jest czworowartościowy. Przyznać należy iż przeprowadzenie to zupełnie konsekwentne lecz zbyteczne; wszak po cóż stwarzać nowe wyrazy skoro takowe mają być tylko powtórzeniem słownem tego co już dawniej

[1]) Ustęp powyższy poczęści według Lothara Męyera: Die modernen Theorien der Chemie str. 243.

[1]) Zeitschrift für Chemie 1865 — 681.

[1]) Zeitschrift für Chemie 1864 — 687.

bardzo dobrze w inny sposób wyrażonem zostało. Zdaje mi się iż konsekwentniej by było, gdyby Wurtz i Blomstrand o wartościowości, rozumiejąc pod nią równoważność, wcale nie mówili.

Jeżeli przeto Wurtz i Blomstrand wyrażając w inny tylko sposób stosunki wielokrotne bynajmniej ich nie tłumacząc, uważają równoważność czyli wartościowość zmienną, co już bardzo dawno było wiadomem, to dla Kekulego konsekwencya taka byłaby raczej sprzecznością. Chcąc tłumaczyć a nie omawiać stosunki wielokrotne, których wykładnikami są równoważniki, musiał Kekule pojęcia wartościowości a równoważności ściśle od siebie oddzielić. W wypadkach w których wartościowość występuje w całej pełni jest ona teorycznym wyrazem równoważności pierwiastka, we wszystkich innych wypadkach zmienia się równoważnik, zaś wartościowość pozostaje w gruncie rzeczy tą samą co pierwej, lecz wskutek innych przyczyn, które zbadać należy, tylko część z nich jest czynną. Tym to sposobem tłumaczy się twierdzenie Kekulego: „das Aequivalent kann veriiren die Atomigkeit nicht.

Definicya wartościowości podana przez Lothara Meyera w dziele die modernen Theorien der Chemie według której wartościowoś, jest wyrazem stosunku zachodzącego między ciężarem atomowym a równoważnikiem pierwiastka jest niedostateczną i odnosi się tylko do poszczególnionego wypadku, kiedy wartościowość może w całej pełni wystąpić. Tylko wtedy jest wartościowość liczbą okazujacą ile razy równoważnik pierwiastka zawarty jest w ciężarze atomowym. W przeciwnym bowiem razie wartościowość musiałaby być zmienną jak równoważnik się zmienia.

Jeżeli myśl główna, zasada hypotezy, jest słuszną i jedynie możliwą nie należy zapominać, iż takowa uzyska dopiero wtedy prawo obywatelstwa w chemji, skoro zrówna słuszności i da się przeprowadzić w praktyce; ma ona bowiem stanowić przesłankę, na podstawie której powinniśmy dojść do wniosków rzetelnych t. j. zgodnych z rzeczywistością. I oto druga ważniejsza strona hypotezy Kekulego. Zarzuty jakie przeciw zasadzie samej uczyniono dają się łatwo usunąć, czy jednak równie łatwo wywalczy sobie hypoteza ta zwycięstwo w rzeczywiśtości?

Wartościowość nie mogła być nigdy odbiciem słownem stosunków wielokrotnych, miała być tylko jedną wartością, z której tłumaczyć się mają wszelkie możliwe stosunki łączenia się pierwiastków. W wyborze przeto wartościowości musiał autor uwzględniać dwa czynniki a) naturę pierwiastka i b) zewnętrzne okoliczności. W tym celu musiał się opierać na wielu doświadczeniach, musiał zapytywać o niejedno co może nie stoi w bezpośrednim z wartościowością związku. I tak np. ściśle z kwestyą o wartościowości musiał powiązać pojęcie o istocie połączeń chemicznych a drobinowych, połączeń nasyconych a nienasconych, ułożenie się ato-

mów w drobinie, łańcuchowanie się atomów równo i różnorodnych, i td. Ani słowa, iż właśnie wskutek tego powiązania najrozmaitszych kwestyi hypoteza o wartościowości oddała bardzo cenne usługi umiejętności lecz z drugiej strony godzi się zapytać czy hypoteza ta posiłkując się naj różnorodniejszemi przypuszczeniami, jakie czyniono w celu wyświecenia rozmaitych zjawisk chemicznych nie przyjęła w siebie za wiele hypotetycznego pierwiastku; czy nie musiała właśnie z powodu niedostatecznie lub ledwie co poznanych faktów opierać się na chwiejnym gruncie, czy mogła być wyrażoną w tak pewny sposób jak to Kekule uczynił? Na pytania te odpowiada niedawna przeszłość i dzisiejszy stan chemji.

Koniecznością logiczną płynącą z pojęcia o wartościowości był podział połączeń chemicznych na dwie główne kategorye. Do pierwszej należą wszystkie połączenia, w których obok natury pierwiastków znane są okoliczności zewnętrzne w jakich powstały; druga mieści w sobie połączenia, w których tych koniecznych warunków w oznaczaniu wartościowości jużto w części, już wcale nie znamy. Oczewiście, iż w miarę większej lub mniejszej znajomości tych koniecznych warunków wnioski nasze będą mniej lub więcej pewne. Myśl tę znajdujemy w hypotezie Kekulego, lubo nie zawsze tak jakby się spodziewać należało, przeprowadzoną. Do pierwszego działu zaliczyć musimy połączenia, których ułożenie atomów w drobinie a więc budowa drobin jest znaną.

Ułożenie atomów w drobinie stanowi jedno z najważniejszych zadań nowożytnej chemji. Już Berzelius uważa je za ostateczny cel chemji. Za jego czasów i długo później nie było żadnych środków w celu rozwiązania tej zagadki; łatwo zrozumieć iż wszystkie domysly musiały być przedwczesne, iż wielu chemików uważało je za piękne marzenie. W nowszych czasach pokazało się iż sprawa ta nie leży bynajmniej po za obrębem umiejętności. Znajomość ciężaru drobinowego, analiza i synteza, przyszły znowu w pomoc spekulacyi, a jakkolwiek daleko jeszcze do załatwienia całkowitego, postęp w porównaniu z rezultatami dawniej osiągniętymi jest bardzo widoczny. W wielu razach udało się zbadanie tej budowy, że tylko wspomniemy o licznych wypadkach izomeryi, ktore przeważnie mogą być tłumaczone tylko rozmaitemi ułożeniami się atomów w drobinie. Nieznając ułożenia się atomów w drobinie trudno nam mówić o wartościowości pierwiastka i tak np. w najprostszym wypadku w CH_4O czyż mamy przyjąć węgiel sześcioatomowy lub tlen ośmiowartościowym? Budowa drobin może być rozmaitą stosownie do ilości i jakości atomów w skład drobiny wchodzących. Rzecz jasna, iż budowa ta będzie prostszą w drobinach złożonych tylko z małej ilości atomów, jeszcze prostszą w drobinach, złożonych tylko z dwóch pierwiastków i tylko małej ilości atomów. Upraszczając dalej dochodzimy do twierdzenia, iż drobiny, które obok

jednego atomu pierwiastka zawierają w swym składzie jeden lub kilka atomów pierwiastków lub rodniów jednowartościowych jak H, Cl, Br, Io, Fl, CH_3, C_2H_5 i td. nie dopuszczają żadnych wypadków izomeryi, posiadają budowę najprostszą, bo tylko jedyną. I tak np. budowa drabin wody amoniaku, gazu błotnego moża być tylko H—O—H, N H_3, CH_4. — Połączenia te muszą stanowić przedewszystkiem punkt wyjścia w zastósowaniu hypotezy o wartościowości; w drugim rzędzie dopiero możemy uwzględniać połączenia o więcej skomplikowanej budowie, a skoro rezultaty otrzymane w obu razach okażą zgodność lub dadzą się pogodzić na podstawie innych danych lub prawdopodobnych przypuszczeń, możemy wartość otrzymaną uważać za wyraz wartościowości danego pierwiastka. W przeciwnym razie zachodzi sprzeczność z hypotezą, którą albo późniejsze badanie usuną, lub która może posłużyć do obaleniahypotezy.

W podobny sposób postępuje Kekule; w oznaczeniu wartościowości, posługuje się połączeniami najprostszemi, których ciężar drobinowy i budowa drobiny są niewątpliwie znane. Przeciw temu ustępowi nie powinny się były pojawić żadne zarzuty. I rzeczywiście panuje co do tego zgoda największa. Inna rzecz, czy połączenia z innymi pierwiastkami, nie mogą być z równem prawem uwzględnione w oznaczeniu wartościowości; czyli innemi słowy, czy nie mamy danych, na podstawie których moglibyśmy orzec stanowczo o budowie tych połączeń, a tem samem o wartościowości pierwiastków. Mowa tu o połączeniach najprostszych z O. — Prawie wszystkie pierwiastki łączą się z tlenem w rozmaitych stosunkach. Budowa najprostszych z pomiędzy nich, t. j. których drobina złożona z jednego atomu piewiastka i kilku atomów tlenu, a których ciężar drobinowy znamy, nie może być bardzo skomplikowaną, a wogóle dopuszcza dwojakiego tłumaczenia: a) albo tleny wszystkie są równe jak chlorowce, w bezpośrednim związku z pierwiastkiem, albo b) tleny zobojętniają się w części między sobą. W pierwszym wypadku mogą połączenia tlenowe z równem prawem co połączenia z chlorowcami być użyte do oznaczenia wartościwości, w drugim nadają się do tego celu tylko przy równoczesnem uwzględnieniu wartościowości tlenów zobojetnionych między sobą. — Kekule i Wurtz przychylają się głównie do drugiego tłumaczenia, a to głównie dla tego, iż wartościowość wyprowadzoną z połączeń tlenowych na podstawie pierwszego tłumaczenia, nie zawsze zgadza się z wartościowością, wyprowadzoną z połączeń wodorowych tego pierwiastka. N. p. Kekule przyjmuje S. jako dwu wartościową, (na podstawie H z S), uważa bezwodnik Siarkawy za $S\genfrac{}{}{0pt}{}{-O}{-|}\,_{O}$ lub $S\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}$ zaś bezwodnik Siarkowy za $S\genfrac{}{}{0pt}{}{-O-}{-O-}O$; Wurtz przyjmując dwu i czworowartościowość

S uważa bezwodnik Siarkawy za $S{=O \atop =O}$ zaś bezwodnik Siarkowy zapewnie za $S\begin{matrix}=O\\=O\\=O\end{matrix}$ Podobnie łańcuchują się tleny w t. z. nadtlenkach metalicznych (Superoxyde) n. p. $MnO_2 = Mn{-O \atop -O}\!\Big|$ $BaO_2 = Ba{-O \atop -O}\!\Big|$ i t. d.

Lecz zapytajmy, czy dowodzenie to jest uspjawiedliwione? Czy nie należało przedewszystkiem zbadać, sprawdzić doświadczeniem budowę np. SO_3 a dopiero potem wyprowadzać wartościowość S? Czy dla tego, iż w H_2 S występuje S jako dwuwartościowa budowa bezwodnika Siarkowego jest $S{=O \atop -O-}O$? Zdaje mi się, iż zajdujemy się w błędnem kole. Wartościowość ma być wyprowadzoną z budowy połączeń, a nie na odwrót; jak długo bowiem takowa nie jest wyjaśnioną, tak długo połączenia nie nadają się do oznaczania wartościowości pierwiastków. — Niewłaściwość tego dowodzenia okaże się, skoro zapytamy doświadczenia, które jest głównym sędzią w tych sprawach. O ile wnosić można, doświadczenie nie przemawia wcale za budową nadaną połączeniom tlenowym przez Kekulego i Wurtza, co więcej, w niektórych razach sprzeciwia się stanowczo. Zarzuty przeto czynione przez Blamstranda [1]) i Mendelejewa [2]) są w wielu razach bardzo słuszne.

Łańcuchowanie się atomów jednorodnych spotykamy głównie w chemii ogranicznej, a mianowicie pierwiastek węgiel posiada tę własność w wysokim stopniu; własności tej głównie przypisać należy niesłychaną rozmaitość połączeń organicznych. Granicy łańcuchowania się węgla dotychczas nie znamy. Czy własność ta jest wspólną i innym pierwiastkom, nie możemy z pewnością twierdzić. O ile doświadczenie uczy zdolność łańcuchowania się znajdujemy u niektórych pierwiastków, lubo w nierównie mniejszym stopniu. Si zdaje się posiada tę własność w bardzo zbliżonym do węgla stopniu; właśnie dla tego odgrywa on w świecie nieorganicznym tę samą rolę, co C w świecie organicznym. Niektóre metale łańcuchują się niekiedy jak np. Fe, Sn i t. d., to samo i inne pierwiastki, połączenia te są bardzo nieliczne, a może mało zbadane. — W ogóle zdaje się, iż pierwiaski o wartościwości wyższej, łańcuchują się łatwiej, niż pierwiastki o wartościowości niższej. Podczas gdy u węgla, zczepianie się z samym sobą jest regułą, u innych należy raczej do wyjątków. — (Jakkolwiek wniosek ten nie zewszystkiem jest prawdziwy). Różnicy we własnościach połączeń, w których pierwiastki równorodne łańcuchują się ze sobą i w których łańcuchowanie takie nie ma miejsca, do tych czas nie znamy. W niektórych razach, skłonniśmy nietrwałość uwa-

---

[1]) Chemie der Jeztzeit.

[2]) Ann. Ch. Phr. Supl. 8 -- 281.

żać za cechę łańcuchowania się pierwiastków, choć z drugiej strony takowa pochodzić może od natury chemicznej pierwiastków wzajem się łączących. Właśnie z braku znajomości stosunku między własnościami połączenia, a jego budową, nie możemy orzec nic stanowczego o budowie połączeń w wypadkach, w których analiza, Synteza i rozmaite reakcye chemiczne nie dopisują. — Przechodzimy po kolei najprostsze połączenia tlenowe.

Grupa I. połączenia Cl, Br, I. z O. Znane są następujące:

Cl_2O (gaz) Cl_2O_3 (gaz) Cl_2O_4 (gaz) . . . . . Cl_2O_7

HClO $HClO_3$ (przy czterdziestu rozkłada się) $HClO_4$ (wrze w 203°)

Br_2O BrHO $HBrO_3$ $HBrO_4$

$HJoO^3$ Jo_2O_5 $HJoO_4$ Jo_2O_7

Pierwsze trzy połączenia chloru z O istnieją w stanie pary, wszystkie z wyjątkiem $HClO_4$ rozkładają się już w nieco wyższej temperaturze z gwałtownym wybuchem; własność ta zdawałaby się przemawić za łańcuchowaniem się tlenów w tych połączeniach. Na tej podstawie przyjmują Wurtz, Kukule, Hofmann i Odling łańcuchowanie się tlenów w połączeniach tych. Wodniki tych połączeń dałyby się wyprowadzić od HCl w skutek stopniowego wsuwania sią atomów tlenu między Cl i H. Jakoż rzeczywiście udało się przez utlenienie HCl otrzymać wodny roztwór HClO. Z drugiej jednak strony nie można zapominać, iż nietrwałość tych połączeń sama przez się nie wystarcza w celu orzeczenia o budowie tychże. $HClO_4$ powinien być połączeniem najmniej trwałem, tymczzasem odznacza się niezwykłą trwałością. Nietrwałość dałaby się wytłumaczyć naturą elektroujemną Cl i O, co wcale nie sprzeciwia się tłumaczeniu, iż tleny stoją w bezpośrednim związku z Cl.

W połączeniach tlenowych bromu i jodu a zwłaszcza jodu, łańcuchowanie się tlenów ma jeszcze mniej prawdopodobieństwa. Kwas nadjodowy jest dwu, trój i pięcio zasadowym, kwas jodowy stanowczo dwuzasadowym. Hypoteza o łańcuchowaniu się tlenów dopuszcza tylko jednozasadowość tych kwasów. Z drugiej strony podnieść należy, iż hypoteza przeciwna, iż jod jest pięcio lub siedmio-wartościowy, a w skutek tego wiąże bezpośrednio wszystkie tleny, jak to utrzymuje Blomstrand i inni, o tyle jest bardzo niepewną, o ile nie znamy właściwego ciężaru drobinowego. Badania Rammelsberga a w nowszych czasach Thomsona *) przemawiają zdaje się za trójwartościowością jodu i za ciężarem drobinowym kwasow jodowego i nadjodowego: $I.I.O_6H_2$ i $H_3I.O_6H_2$.

Połączenia chlorowców z tlenem nie nadają się przeto w oznaczeniu

---

[1]) Berl. Ber. der deuts. Chem. Gesell. 1874 — 114.

wartościowości pierwiastków, głównie dlatego, iż o budowie ich nie mamy dotychczas żadnej znajomości.

Grupa II. Połączenia S, Se, Te z O. Pierwiastki te tworzą z O połączenia ogólnego wzoru RO_2 i RO_3. Kekule przyjmuje dla nich budowę $\left(R\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}\right)$ i $R\begin{matrix}-O-\\ -O-\end{matrix}O$, zaś kwasy odpowiadające tym bewodnikom są wedłng Kekulego: H—R—O—O—OH i HO—R—O—O—OH. Wzorom tym możnaby nie jedno zarzucić. I tak: wszystkie te połączenia odznaczają się niezwykłą trwałością, która nie ze wszystkiem daje się pogodzić z budową podaną przez Wurtza i Kekulego. Kwas siarkowy H_2SO_4 jest kwasem dwuzasadowym, w którym oba wodorotleny odgrywają niewątpliwie jednakową rolę. Jednakowe to zachowanie się obu wodorotienow dałoby się w myśl hypotezy Kekulego i Wurtza przedstawić tylko wzorem HO—O—S—O—OH, zaś kwasy sulfonowe powstające z oddziaływania kwasu siarkowego na węglowodory wzorem R—O—S—O—OH Według tego wzoru znajduje się w kwasach tych rodzeń węglowodorowy z resztą kwasu siarkowego tylko w pośrednim związku. Powstawanie wodorosiarczków działaniem środków redukcyjnych na sulfokwäsy przemawia stanowczo przeciwnie, a mianowicie iż rodzeń węglowodorowy połączony jest bezpośrednio z S (nie uwzględniając bardzo nieprawdopodobnego przestawienia atomów w drobinie). Na tej podstawie nadał Kekule kwasowi siarkowemu wzór HO- S—O—O—OH; dlaczego mimo rozmaitego położenia oba wodorotleny zachownją się jednakowo — niewiadomo. Ale idźmy dalej. Chlorki odpowiadające kwasowi HO—S—O—O—OH byłyby: a) Cl—S—O—O—Cl i b) $SO_2\begin{matrix}-Cl\\ -OH\end{matrix}$ powstający z H_2SO_4 zastąpioniem jednego wodorotlenu przez chlor. Ad a) Ciała zawierające grupę OCl odznaczają się zawsze znaczną nietrwałością. Nietrwałymi są wszystkie chlorki kwasów organicznych, których budowa da się wyrazić ogólnym wzorem R—CO—Cl.

Chlorek tionilu, w którym chlor połączony jest bezpośrednio z O powinien być bardzo nietrwałym — tymczasem odznacza się on niezwykłą trwałością. Nadto powstawanie chlorku tionilu sprzeciwia się wzorowi nadanemu mu przez Kekulego. Połączenie to powstaje działaniem chloru na SO_2. Przyjmując wzór Kekulego dla SO_2, reakcya może się odbywać tylko w następujący sposób:

$$S\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix} + Cl_2 = S\begin{matrix}-O-Cl\\ -O-Cl\end{matrix}$$

Rezultat ten sprzeciwia się założeniu.

Ad b) Odnosi się to samo, co powiedziano ad a) z tym dodatkiem, iż dedukując SO_2.OH.Cl od kwasu siarkowego HO.S.O.O.OH należałoby spodziewać się dwóch wypadków izomerycznych Cl—S.O.O.OH i HO.S.O.O.Cl znamy jednak tylko jeden chlorek sulfuroilu $SO_2\begin{matrix}-OH\\ -Cl\end{matrix}$.

Nakoniec analogia zupełna między CO t SO_2 sprzeciwia się także rozmaitemu tłumaczeniu obu połączeń:

$$CO + Cl_2 = COCl_2 \text{ jak } SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$
$$CO + O = CO_2 \text{ i } SO_2 + O = SO_3$$

Uwagi te dają się streścić w kilku słowach, a mianowicie: Łańcuchowanie się tlenów w połączeniach tlenowych S^{I} Se^{II} Te^{II} jest nieusprawiedliwionem przynajmniej w dzisiejszym stanie chemii; że prawdopodobnie są w nich tleny w bezpośrednim związku z S, Se, Te, co przemawia za wyższą niż dwuwartowością S^{I}. Że wyższa wartościowość S^{I} Se^{II} Te połączenia te w sposób rzeczywiście bardzo prosty, nadto w zupełnej zgodzie z doświadczeniem tłumaczy, okaże się niżej.

Grupa III. Połączenia N, P, As, Sb, Bi z O. Ważne właśnie w kwestyi łańcuchowania się tlenów są następujące:

N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
(nadzw.nietrw.)	(nadzw.nietrw.)	(trwałe)	(trwałe)	(trwałe)
N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5
(nietrwałe)	(nadz. trwałe)	(przechodzi w As_2O_3)	(mniej trw.)	(nietrwałe)

Jakkolwiek nie ma tyle danych co w grupie II. w celu zbadania budowy tych pierwiastków, w każdym razie możemy bodaj w przybliżeniu ocenić, które z obu możliwych przypuszczeń posiada więcej prawdopodobieństwa. Połączenia drugiego rzędu, które w razie gdy pierwiastki te są trójwartościowe, mają budowę $R{\overset{=O}{\underset{-O}{}}}-O-{\overset{O=}{\underset{O-}{}}}R$, a więc przypominającą bardzo budowę wody utlenionej, powinny być bardzo nietrwałe, a przynajmniej mniej trwałe niż połączenia pierwszego rzędu. Tymczasem rzecz się ma nieco inaczej, niektóre z nich są dość trwałe, trwalsze niż odpowiednie z pierwszego szeregu, co wiecej występuje u niektórych z pierwszego szeregu dążność do przemienienia się w wyższy stopień utlenienia, n. p. P_2O_3 przechodzi przy równoczesnem wywiązaniu się ciepła i światła w P_2O_5. Coś podobnego znajdujemy także i w innych połączeniach P. Jeżeli przeto opierając się na tych faktach przyjmiemy, iż obie hypotezy łańcuchowania się i bezpośredniego łączenia tlenów mają równą racyę bytu, to fakta przemawiające za pięciowartościowością azotowców, które niżej poznamy, przyznają bezwątpienia większą słuszność drugiej.

IV Grupa. Nadtlenki mataliczne. Równie wątpliwem jak i w poprzednich wypadkach jest przypuszczenie Wurtza, iż w t. z. nadtlenkach metalicznych, zwłaszcza w MnO_2 i BaO_2 tleny częściowo się nasycają. Wurtz oparł to przypuszczznie na zachowaniu się tych połączeń w wyższej ciepłocie i pod wpływem HCl. Wszystkie one są nietrwałe, utracają z łatwością jeden atom tlenu, nareszcie pod wpływem HCl wydzielają bądź to tlen, bądź też chlor. Blomstrand zwalcza to przypuszczenie przy-

taczając między innemi, niektóre trafne uwagi, a mianowicie. 1) nietrwałość MnO_2 nie jest bynajmniej taką, jakiejby się spodziewać należało po budowie MnO_2. W naturze znajdujemy bardzo duże pokłady braunstainu, które od tysięcy lat nie ulegają zmianie. Nadto rozkłada się on dopiero w wys. temperaturze. b) BaO_2 powstaje z BaO w temp. ciemnej czerwoności, co nie przemawia bynajmiej za jego nietrwałością. Wszakżesz nietylko nadtlenki, lecz i zwykłe tlenki rozkładają się w podwyższonej ciepłocie jak n. p. HgO, Ag_2O i t. d. Z tych faktów wyprowadza słuszny wniosek, iż nietrwałość w wys. ciepłocie nie wypływa koniecznie tylko z anormalnego ułożenia się atomów w drobinie. Inne czynniki odgrywają tu rolę a mianowicie: 1) rozmaite powinowactwo chemiczne istniejące między O a innymi pierwiastkami, a 2) inne okoliczności które powodują zmianę wartościowości. W dalszym ciągu tłumaczy zachowanie się nadtlenków pod wpływem kwasów z pomocą powinnowactwa predysponującego; nie zapuszczamy się jednak w bliższy rozbiór tych przypuszczeń, gdyż odprowadziłoby to nas za daleko od właściwego przedmiotu.

Uwagi poczynione przekonują, iż łańcuahowanie się tlenów w wypadkach przez Kekulego i Wurtza przytaczanych, nie ze wszystkiem da się przyjąć. Przypuszczenie te nie jest usprawiedliwionem, ani zachowaniem się, ani własnościami tych połączeń, nadto prawdopodobieństwo tej hypotezy osłabia okoliczność, iż w wielu razach istnieją odpowiadające tym tlenkom wodorki lub chlorki, a więc połączenia w których łańcuchowanie się atomów jest wprost niemożliwe. — I tak połączeniu SO_2 odpowiadają SCl_4, $S(C_2H_5)_3(OH)$ i t. d. jak CO_2 odpowiada CCl_4, CH_4 i t. d., MnO_2 odpowiada $MnCl_4$. W wypadkach podobnych prawdopodobniejszem przeto jest przypuszczenie, iż tleny zobojętniają bezpośrednio wartościowości pierwiastków, która z tego powodu, musi być wyższą niż ją przyjął Kekule lub Wurtz. Z drugiej strony ani wątpić należy, iż mogą istnieć połączenia, w których tleny się łańcuchują i tak n. p. połączenia jak H_2O_2, $(C_2H_3O_2)_2O_2$, $(C_6H_5CO)_2O_2$, ozon i t. d. zdają się być takiemi. Ogólną ich własnością jest zdaje się niezwykła nietrwałość, która w tych razach może mieć swe źródło tylko w anormalnej budowie. Że wogóle połączeń podobnych znamy bardzo mało, możemy wnosić, iż tleny nie mogą się łańcuchować w tym stopniu co C. Zarzut przeto, jakoby P_2O_3 i P_2O_5 z tego powodu nie były połączeniami, w których tleny się łańcuchują, iż nieznamy dalszych homologów jak P_2O_6, P_2O_7 i t. d., (jak to utrzymują Blemstrand, Mandelejeff a w ostatnich czasach Michaelis), nie jest wcale żadnym. Zdolność łańcuchowania się wogóle może być własnością tak tlenu jak i węgla, zaś natura pierwiastka, wyznacza granice, w których zdolność ta może się objawiać.

Część druga.

Pierwszym warunkiem w oznaczaniu wartościowości, jest jak już wspomniano, znajomość budowy drobinowej. Rzecz jasna, iż te same dane, których potrzebujemy w celu zbadania budowy drobiny, są konieczne w oznaczaniu wartościowości.

Na tem miejscu godzi się zastanowić nad sprawą więcej formalną, chociaż bardzo ważną. A mianowicie, godzi się zapytać, czy znajomość budowy drobinowej jest poprzednikiem, warunkiem w oznaczaniu wartościowości, czy też na odwrot. Podnosimy tę kwestję z kilku względów. Niejasność pojęć, jaka właśnie co do wartościowości często się pojawia, posiada zdaniem mojem właśnie źródło w nienależytem rozgraniczeniu spraw oznaczania budowy drobinowej od wartościowości. Nadto, wiem z własnego doświadczenia, iż pytanie podobne mimowoli nasunąć się musi.

W badaniach chemicznych używamy dwóch sposobów: indukcji i dedukcji. Pierwsza prowadzi do ogólniejszych i ogólnych praw, druga sprawdza takowe i rozszerza pole do dalszej zupełniejszej indukcji. W tych słowach mieści się stosunek kwestji budowy drobinowej i wartosciowości. Wartościowość w każdym razie ma być ogólnem prawem, z którego za pomocą dedukcji, można tłumaczyć poszczególne zjawiska, między innemi budowę drobin. W tem tylko rozumieniu używają niekiedy uczeni wartościowości do oznaczenia budowy drobinowej, choć przyznać należy, że używają dość często, co nie zawsze przynosi korzyść nauce. Postępowanie takowe bowiem, jak to się wykazuje z tego, co powyżej o hypotezie Kekulego powiedziano, a co zresztą w dalszym ciągu niniejszej rozprawki jeszcze więcej się uwydatni, jest zawsze dość niepewne, zawsze hypotetyczne. Jest ono usprawiedliwione teorytycznie — w praktyce zaś dopiero wtedy okaże się prawdziwie korzystnem, skoro hypoteza o wartościowości stanie się teorją.

Po tych kilku słowach, które uważałem za konieczne w celu jasnego postawienia kwestji, rozpatrzymy się dalej w hypotezie Kekulego. Do oznaczenia budowy drobinowej konieczne są 1) znajomość ciężaru drobinowego połączenia, 2) ilość i jakość atomów w skład drobiny wchodzących. — Nawet połączenia z chlorowcami lub rodniami jednowartościowymi nie dają wyobrażenia o wartościowości pierwiastków, skoro nie znamy ciężaru drobinowego tych połączeń. I tak n. p.: opierając się na danych analitycznych, wyprowadzamy dla chlorków glinowego i borowego wzory $AlCl_3$ i $BoCl_3$ a stąd trójwartościowość Bo^{u} i Al^{u}. Porównując jednak ciężary drobinowe obu połączeń, musimy przyjąć dla nich wzory $BoCl_3$ i $Al_2\ Cl_6$ a stąd wnosiemy iż Bo jest istotnie trójwartościowym, zaś Al co najmniej czworowartościowym. — Podobne przykłady są zresztą dość liczne.

Dotychczas znaną jest tylko jedna metoda oznaczania wielkości drobinowej. Jedynie za pomocą gęstości pary dochodzimy do bezwzględnie pewnych wartości ciężaru drobinowego. — jednakowoż tylko w tych warunkach, w których je wyprowadzono. Niemożna bynajmniej a priori utrzymywać, iż wartość tą drogą otrzymana, jest wyrazem ciężaru drobinowego połączeń w stanie stałym lub płynnym. Przeciwnie, doświadczenia zdają się przemawiać raczej za twierdzeniem, iż wartość ta zmienia się wraz z warunkami, czyli że ciężar drobinowy połączeń w stanie stałym lub płynnym jest inny, większy, niż w stanie gazowym — nigdy zaś mniejszy. Przy skropleniu się gazu lub pary, mogą się drobiny skupić, nagromadzić. Jak długo przeto nie znamy oddzielnych metod do oznaczenia ciężaru drobinowego ciał w stanie płynnym lub gazowym, tak długo narażeni jesteśmy na skutki płynące z niedostateczności zbadanego materjału. — Rzecz jasna, iż tylko z połączeń istniejących w stanie pary można wyprowadzać wartościowości; we wszystkich innych wypadkach musiemy przestawać na mniej lub więcej pewnych domysłach, o ile mniej lub więcej pewnie dochodzimy do znajomosci ciężaru drobinowego tych połączeń, lub o ile tylko posługujemy się stosunkami ilościowymi. — Oczewiście, iż w połączeniach nieistniejących w stanie pary występuje właściwa pierwiastkom wartościowość, jak i w połączeniach lotnych, nie możemy ich jednakowoż tak długo odczytać, aż nie poznamy sposobów równie pewnych oznaczenia ciężaru drobinowego tych połączeń. — W wyprowadzeniu wartościowości, nie możemy jednakowoż uwzględniać tylko połączenia lotne; wypływa to już z natury prawa o wartościowości, które jako prawo ogólne, musi przebijać we wszystkich zjawiskach; — przy takowem uwzględnianiu trzeba jednakowoż uważać na zgodność wyników w obu razach; nadto nakazać milczenie — fantazji.

Podobny pochód myśli spostrzegamy w hypotezie Kekulego; — lecz podobieństwo to nie zupełne. — Dostrzegamy bowiem jednostronność i niedokładność w przeprowadzeniu — chociaż i jedno i drugie nie jest bez motywów. — Wczytując się pilnie w cały rozwój hypotezy Kekulego, od jej pojawienia się aż do dni obecnych, nasuwa się mimowoli spostrzeżenie, iż Kekule zanadto upośledza połączenia płynne lub stałe, opierając się jedynie na lotnych; nadto, iż czyni to tylko dla tego, iż między połączeniami stałemi lub płynnemi znajduje się wielka ilość takich, z których wyprowadzona dla danych pierwiastków wartościowość, zdaje się być niezgodną z teorją typów. Połączenia takowe przestały być atomistycznemi t. j. połączeniami w ścisłem słowa tego znaczeniu chemicznemi. Mają one być tylko skupieniami kilku drobin w jednolity na pozór związek czyli mają być połączeniami drobinowemi. Raz na zawsze podzielił przeto Kekule cały zakres połączeń chemicznych na dwa działy: 1) atomistyczne t. j. istniejące w stanie pary i 2) drobinowe t. j. nieistniejące w stanie pary, lecz rozkładające się w wyższej ciepłocie na drobiny, z których powstały. — Zdolność istnienia lub nieistnienia w stanie pary ma przeto stanowić kriterium jednolitości połączenia.

I oto nowa hypoteza w hypotezie Kekulego. — Ponieważ autor naznaczył jej tak ważną rolę, wypadnie nam zastanowić się nieco dłużej nad nią, a mianowicie wypadnie odpowiedzieć na następujące pytania: 1) czy przypuszczenie, jakoby istniały połączenia atomistyczne i drobinowe, jest zgodne z doświadczeniem a 2) czy zdolność istnienia w stanie pary, jest rzeczywiście cechą połączeń atomistycznych lub na odwrót?

Co do pierwszego wyznać należy, iż stoimy na bardzo niepewnym gruncie. Pytanie to w innej formie brzmi: gdzie jest granica między zjawiskami chemicznemi a fizycznemi? lub: czy w dziedzinie zjawisk do chemii przynależnych działają też same siły co w fizycznych, czy też różne? — Nad tą kwestją zastanawiano się już od dawna, zajmowali się nią pierwszorzędni myśliciele jak Berthollet, Berzelius, Graham, Dumas w nowszych czasach wskazać musiemy na cały zastęp uczonych fizyków i chemików, którzy sprawę tę z rozmaitego rozpatrują stanowiska. — Nie podobna mi na tem miejscu omawiać poszczególne zapatrywania się na tę sprawę i doświadczenia w celu sprawdzenia tychże czynione. Ograniczam się przeto do krótkiego zestawienia faktów, które już od dawna były przedmiotem szczególniejszej uwagi uczonych i do skonstatowania, iż mimo to postęp w tej dziedzinie jest prawie żadnym.

Zjawiska rozpuszczalności, pochłaniania połączeń w stosunkach zmiennych i t. p. są bez wątpienia zjawiskami bardzo odmiennemi od tych, które objęto definicją połączeń chemicznych. Zestawiono je nawet w osobnej rubryce, że użyje wyrazu, prowizorycznie, do czasu. Więcej zbliżone

do chemicznych, jakkolwiek bardzo różne są zjawiska łączenia się z wodą krystalizacyjną, jakoteż łączenia się rozmaitych połączeń według stałych stosunków, w których jednakowoż pojedyncze składniki prawie niezmienione z całą swą naturą istnieją. (Właśnie one obchodzą nas najwięeej.) W celu tłumaczenia wszystkich tych zjawisk, można zrobić dwa przypuszczenia: a) wszystkie one są objawami odmiennemi tych samych sił, które działają w połączeniach chemicznych — odmiennemi tylko w skutek rozmaitej komplikacji b) są one objawem sił odrębnych, które w przeciwstawieuiu do sił chemicznych, możnaby nazwać fizycznemi. Wybór rzeczywiście bardzo trudny. Bo czemże poprzemy nasze przypuszczenia?— Eksperymentem? Ale czyż stać umiejętność na tak subtelny ekspyryment?— A więc znowu domysły ?

Z jednej strony przecudowna jedność sił objawiających się w przyrodzie, kusi nas do przypuszczenia tej jedności także w świecie zjawisk chemicznych. Wtedy byłyby tak zw. połączenie drobinowe tylko odmiennym objawem jednych i tych samych sił. Między fizyką a chemią zachodziłaby wtedy ta sama różnica, co dzisiaj n. p. między optyką a nauką o cieple. Gdyby jednak zapytano, czy przypuszczenie to ma chociaż słaby cień dowodu z doświadczenia czerpanego, wypadnie odpowiedź przecząco. — A przecież postęp prawdziwy leży w przyrodoznawstwie tylko na drodze doświadczeniem wytyczanej. — Jedność sił w tym razie przedstawia się jako bardzo piękny, a może i bardzo prawdopodobny domysł. —

Czyż więcej prawdopodobnem byłoby drugie przypuszczenie? — Na ten raz zapomnijmy o związku zjawisk w przyrodzie, a to tylko z powodu, żeby nie oddać się pięknym spekulacjom, które jako piękne bez dowodu możebyśmy przypuścili. — Patrzmy na fakta. — Zupełnie odmienny charakter, zachowanie się i t. p. — wogóle różnica stanowcza między połączeniami chemicznemi a w mowie będącemi, uprawniają nas na razie do uważania je za skutki sił odmiennych. Wprawdzie nie jesteśmy w stanie oprzeć to przypuszczenie na jakim pozytywnym dowodzie eksperymentalnym, lecz ponieważ działanie sił w zjawiskach chemii skądinąd znamy, takowe zaś różni się mocno od objawów w połączeniach chemicznych, przeto korzystniej już to ze względów umiejętnych, czy też ze względów czysto praktycznej natury, odróżniać dział połączeń ściśle chemicznych, powiedzmy atomistycznych, od działu połączeń drobinowych. Być może i prawdopodobnie, iż różnice w obu działach dadzą się wytłumaczyć z czasem z jedności sił w ten sposób, jak światło, ciepło i t. d., dziś jednak przypuszczenie podobne byłoby trochę przedwczesnem, przynajmniej w badaniach na każdym kroku niewygodnem. — Już z tego ogólnikowego określenia łatwo zrozumieć, iż o istocie tych sił odrębnych

nic zgoła powiedzieć nie *wolno*, — jak zresztą wogóle nasze wyobrażenia o siłach jako ostatecznych przyczynach zjawisk są nadzwyczaj niejasne i z postępem umiejętności bądź to zupełnie giną, bądź też ulegają ciągłej zmianie. Chodzi tylko o punkt wyjścia; jakie takie zakreślenie obszaru badanych objawów.

W jaki sposób powstają połączenia atomistyczne? Kekule daje następującą odpowiedź: „Wenn zwei Molecüle auf einander einwirken, so ziehen sie sich zunächst vermöge der Affinität an und lagern sich an einander. Das Verhältniss zwischen den Affinitäten der einzeln Atome veranlasst dann häufig, der Atome in engsten Zusammenhang kommen, die vorher verschiedenen Molecülen angehört haben“ (Kekule, Lehrb, I, 142). — Według tego byłyby połączenia drobinowe owem stadjum przejściowem.

Tłumaczenie to głównie z tego powodu zasługuje na uwagę, iż w bardzo prosty, a na teraz może jedynie możliwy sposób omawia kwestję, której ostateczne załatwienie zdaje się przypadnie chemii matematycznej. — Ponieważ wartościowość ma być wyrazem sił chemicznych, przeto tylko z połączeń atomistycznych winna być wyprowadzoną. Z tąd płynie nowe zadanie hypotezy Kekulego. Winna ona wykazać, które z poszczególnych połączeń należy zaliczyć do atomistycznych, a które do drobinowych; czyli innemi słowy winna ona odgraniczyć dokładnie zakres faktów, których jest tłumaczeniem. Czy hypoteza Kekulego spełniła to zadanie i czy w ogóle spełnić może? Kekule rozumuje w następujący sposób:

Połączenia drobinowe jako nagromadzenia dwóch lub więcej drobin, równo lub różnorodnych są mniej trwałe niż połączenia atomistyczne, a z tego powodu nie mogą istnieć w stanie pary, rozkładając się z łatwością na drobiny w nich się znajdujące. Istnienie przeto lub nie istnienie w stanie pary, stanowi o atomistyczności lub drobinowości danego połączenia. Tylko pierwsze t. j. atomistyczne należy uwzględniać przy oznaczaniu wartościwości pierwiastków.

Wniosek ten może być tylko wtedy rzetelnym, skoro pierwsza część dowodu jest bezwzględnie prawdziwą. Czyli gdy prawdą jest, iż nietrwałość połączeń pochodzi zawsze i jedynie z nagromadzenia się drobin, lub gdy prawdą jest, iż wszystkie połączenia atomistyczne są trwałemi i mogą istnieć w stanie pary. A czy jest tak istotnie?

Faktem jest, iż bardzo wielka ilość połączeń, będących niewątpliwie atomistycznemi, nie istnieje w stanie pary, bądź to dlatego, iż w ogóle nie są lotne, bądź też dla tego iż w wyższej ciepłocie rozkładają się z większą lub mniejszą łatwością. I tak n. p. kwas siarkowy, węglany ziem alkalicznych i t. p., rozkładają się w wyższej ciepłocie na drobiny,

z których powstać mogą. Nietrwałość połączeń ma przeto rozmaite przyczyny. Może ona być właściwą wszystkim połączeniom drobinowym, zarazem jednak jest własnością wielu połączeń niewątpliwie atomistycznych. A stąd snujemy wniosek, iż wszystkie połączenia drobinowe i wiele połączeń atomistycznych, nie istnieją w stanie pary. Zdolność istnienia, lub nie istnienia w stanie pary, jako wspólna tak połączeniom atomistycznym jak i drobinowym, nie może być uważaną za cechę odróżniającą oba działy, za kriterjum jednolitości lub różnorodności połączeń jak to czyni Kekule. — Idąc w ślad za przepuszczeniami Kekulego, nie wiemy właściwie, kiedy własność istnienia lub nie istnienia w stanie pary jest decydującą a kiedy nie. — Kekule uważa NH_4Cl, SCl_4, $TeBr_4$ $SeBr_4$, PCl_5, $SbCl_5$ i t. d. za drobinowe, zaś węglany, wodorotlenki, H_2SO_4 i tp. za atomistyczne, chociaż i pierwsze i drugie rozkładają się w wyższej ciepłocie. Dlaczegoż, możnaby zapytać, nie czyni odwrotnie? — Opierając się na twierdzeniu Kekulego, należy z równem prawem zaliczyć pierwsze t. j. drobinowe do drugich t. j. do atomistycznych i na odwrót. Tego wymaga konsekwencja.

Wypadki te, których możnaby więcej przytoczyć, sprzeciwiają się stanowczo definicji połączeń atomistycznych i drobinowych przez Kekulego podanej. Różnica między niemi zachodząca, musi być inną, jeżeli podział ten w naturze rzeczywiście istnieje. — Tem samem możemy własności istnienia w stanie pary wyznaczyć rolę jej przynależną. Wartościowość pierwiastków możemy z pewnością wyprowadzać tylko z połączeń istniejących w stanie pary, a to jedynie dla tego, iż obecnie tylko za pomocą gęstości pary, możemy dojść do pewnej znajomości ciężaru drobinowego tych połączeń, nigdy zaś dlatego, iż połączenia nie istniejące w stanie pary muszą być drobinowemi.

Zarzuty w tym kierunku czyniono hypotezie Kekulego już od dawna. Niektórzy jak Wurtz, Naquet, Erlenmeyer, i inni przyjmowali podział połączeń na atomistyczne i drobinowe, wykazując jednak inne cechy charakterystyczne jak np.: zdolność ulegania podwójnym wymianom bez rozkładu. Lecz wkrótce wykazał Naumann[1]) iż własność ta równie jak własność nie istnienia w stanie pary przysługuje jednym i drugim. W nowszych czasach uzupełnił twierdzenie powyższe Michaelis[2].) Według niego połączenia drobinowe ulegając podwójnej wymianie nie mogą się zamienić na atomistyczne. Z PCl_5 powstaje działaniem wody $POCl_3$ połączenie istniejące w stanie pary i bezwątpienia atomistyczne; ztąd PCl_5 jest rów-

---

[1]) Ueber Molecular Verbindungen nach festen Verhältnissen S. 27.
[2]) Ann 164—18.

nie atomistycznem itp. — Inni znowu jak Blomstrand, Kolbe, Mendelejeff nie uznają istnienia połączeń drobinowych, jako skutków działania odrębnych itd. U Blomstranda są, jak już w I. części wspomniano, drobinowemi ale tylko do czasu, wszystkie połączenia o których budowie na razie nic nie wiemy. Mendelejeff w klasycznej swej rozprawie über periodische Gesetzmässigkeit der chem. Elemente zarzuca podział połączeń na atomistyczne i drobinowe a z nimi całą hypotezę Kekulego.

Nawiązując do zarzutów w sprawie atomistyczności i drobinowości połączeń, należy podnieść, iż jakkolwiek takowe po większej części są słuszne, nie uprawniają bynajmniej do zarzucenia hypotezy o wartościowości Kekulego, już to dla tego, iż kwestya ta nie jest o tyle dojrzałą, by mogła być rozstrzygniętą (jak to z natury zarzutów czynionych poznać można, które negują tylko nie stawiając natomiast nic pozytywnego) już też dla tego, iż ciężaru drobinowego połączeń nie istniejących w stanie pary, chociaż atomistycznych nie znamy, a przeto brakuje pierwszego warunku w oznaczaniu wartościowości.

Istotnie trudno być zanadto ostrożnym w tym wypadku; wszak już wiemy, iż stosunek stechiometryczny daje nam tylko stosunek ilościowy, milczy zaś o wielkości drobiny. Analogia w zachowaniu się chemicznem musi być w rozmaitych kierunkach dokładnie zbadaną, nim na podstawie tych połączeń orzekniemy cokolwiek o wartościowości pierwiastków. Jeżeli przeto odrzucimy twierdzenie Kekulego, jakoby tylko połączenia atomistyczne istniały w stanie pary, hypoteza jego ma tę ważną dążność i zaletę, iż wartościowość z niej płynąca ogranicza się tylko do połączeń o znanym ciężarze drobinowym, podczas gdy hypotezy przeciwne dopuszczają się mniej lub większych dowolności opierając się często na stosunkach stechiometrycznych.

Hypoteza Kekulego dopuszcza jednak i w tym szczupłym zakresie, nad którym pragnie zapanować, dość liczne wyjątki. Wartościowość wyprowadzana z połączeń istniejących w stanie pary i to z połączeń najprostszych nie zawsze wypadała jednakową. Węgiel C np. był i dwu i czworowartościowym stosownie do związków CO i CO_2. Wypadki podobne wydarzały się bardzo często zwłaszcza w chemii organicznej sprzeciwiając się kardynalnemu założeniu całej hypotezy, iż wartościowość jest niezmienną. Godząc się na niezmienność wartościowości (co jak to w I. części wykazano, jest na razie najlogiczniejszą koniecznością) fakta te wykazują jasno, iż jeden i ten sam pierwiastek występuje z rozmaitą na pozór wartościowością, czyli że są czynniki, które niedopuszczają całkowitego działania wartościowości pierwiastka. Kekule omawia te zjawiska w następujący sposób: „We wszystkich połączeniach atomistycznych są wartościowości pierwiastków częściowo lub całkowicie nasycone.“ Tłuma-

czenie to miało rzeczywiście podstawę w doświadczeniu. Okazało się bowiem, iż istnieje cała grupa połączeń, które podobnie dają się omówić, a które wszystkie posiadają własność łączenia się dalszego tak długo, dopóki właściwa pierwiastkowi wartościowość nie zostanie całkowicie zobojętnioną.

Tym sposobem wyrodziła się myśl połączeń nienasyconych. Myśl ta natrafiła w początkach na dość liczne zarzuty; sprzeciwiano się istnieniu połączeń nienasyconych głównie z tego powodu, iż wartościowości pierwiastka mogą się miedzy sobą zobojętniać np. tlenek węgla byłby $<C=O$ a nie $C\text{-}\underline{O}$. Lecz zarzut ten stracił wkrótce racyą bytu, skoro poznano połączenia nienasycone pierwiastków o wartościowości nieparzystej np.: $N=\underline{O}$.

Połączenia nienasycone odznaczają się w ogóle zdolnością łączenia się z innymi pierwiastkami lub rodniami aż do zupełnego nasycenia się. CO łączy się z dwoma atomami chloru pod wpływem światła słonecznego, które sprawia rozszczepienie się atomów w drobinie chloru. Również łączy się CO z O pod wpływem większej temperatury, która rozszczepia atomy tlenu; CO łączy się dalej z połączeniami nienasyconemi jak np. z Cu_2Cl_2, nareszcie dążność CO^u do nasycenia się jest tak wielką, iż takowy wydziela niektóre metale z ich połączeń z rodniami organicznemi jak np.:

$$Zn(C_2H_5)_2+CO=CO(CH_5)_2+Zn.$$

Również w chemii nieorganicznej znany jest cały szereg połączeń słusznie nazwanych nienasyconemi, tutaj należą między innemi związki metalów minimalne.

Dążność do nasycenia się nie występuje w jednakowym stopniu u każdego z połączeń nienasyconych — nadto nie zawsze jest jednakową dla jednego i tego samego połączenia w rozmaitych warunkach. Nareszcie być może, iż istnieją połączenia nienasycone u których dążność do nasycenia się w ogóle jest tak słabą, iż się nie objawia w warunkach zwykłych w naszych eksperymentach. Łatwo przeto zdarzyć się może, iż takowe przyjmiemy za nasycone, iż wyprowadzimy na ich podstawie wartościowość pierwiastka mniejszą niż jest w rzeczywistości.

Z tych kilku uwag wypływa, iż przypuszczenie połączeń nasyconych powinno znaleść miejsce w hypotezie o wartościowości — i że pod tym względem nie da się nic zarzucić hypotezie Kekulego. Inni chemicy, którzy brali udział w rozprawach nad wartościowością zgadzają się w tym punkcie z Kekulem, tylko Blomstrand i Wurtz, zwolennicy zmiennej wartościowości przypuszczenia tego a raczej faktu uwzględniać nie potrzebują.

Jak jednak przeciw zasadzie samej nie da się nic powiedzieć, tak znowu sposób zastósowania a raczej przeprowadzenia jej przez Kekulego musiał wywołać żywą opozycyą. Powtórzyło się tu znowu to samo, cośmy już skreślili powyżej omawiając własność połączeń istnienia w stanie pary. Jak tam tak i tu przeprowadzenie to jest jednostronne, tendencyjne. I tak, w niektórych razach jest nienasyconość połączenia bardzo pożądanym środkiem w celu wykazania wartościowości pierwiastków, w innych zaś, mimo iż te same warunki zachodzą i analogia z poprzedniemi jest całkowitą, nienasyconość połączeń nie ma żadnej wartości; tak się stało z tlenkiem węgla i bezwodnikiem siarkawym. Zachowanie się wykazuje najdowodniej nienasyconość obu — mimo to uważa Kekule tylko CO za nienasycone, zaś SO_2 nie

$CO + Cl_2 = COCl_2$ w tych samych warunkach co $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$

$CO + O = CO_2$ „ „ „ „ $SO_2 + O = SO_3$

Że SO_2 jest związkiem nienasyconym wypływa nareszcie z uwag, jakieśmy poczynili omawiając łańcuchowanie się tlenu w połączeniach siarki.

W grupie azotowców podnieść należy przedewszystkiem bezwodnik fosforawy P_2O_3; jest on bezwątpienia połączeniem nienasyconem, jeżeli charakterystyką tychże jest dążność do zupełnego nasycenia się. Nasyconym związkiem pod każdym względem można nazwać bezwodnik fosfo- P_2O_5, co zresztą wypływa z uwag poczynionych już wyżej. Lecz w grupie połączeń fosforowych posiadamy także dalsze wskazówki, które zdają się przemawiać za przypuszczeniem, iż wszystkie połączenia fosforu z trzema jednostkami są nienasycone. Istnieje mianowicie cały szereg połączeń organofosforowych, które dają się wyprowadzić od trójwodorku fosforu PH_3 zastąpieniem wodorów przez rodnie organiczne. Są to t. z. fosfiny wyjaśnione należycie w r. 1873 przez klasyczne prace berlińskiego profesora Hofmanna. Wszystkie one bez wyjątku łączą się równie jak P_2O_3 z O nadto z Cl_2, Br_2 itd.; niekiedy łączenie to odbywa się nadzwyczaj gwałtownie przy równoczesnem pojawieniu się światła i ciepła. Na podstawie tych danych można słusznie twierdzić, iż połączenia wzoru PX_3 lub P_2X_3 (X= pierwiastki i rodnie jedno lub dwuwartościowe) są nienasycone, a ztąd, iż fosfor jest więcej niż trójwartościowym — że jest pięciowartościowym.

Faktów podobnych można wiele naliczyć, nie uwzględnił ich jednakowoż Kekule w równej mierze, podczas gdy u jednych zachowanie się podobne było dostatecznem by je nazwać nienasyconemi, a tem samem

nadać pierwiastkom wyższą wartościowość, w innych razach podporządkował je pod bardzo wątpliwe tłumaczenia lub też wcale zamilczał.

Wskazawszy najgłówniejsze braki w hypotezie Kekulego, wypadnie nam bodaj w przybliżeniu oznaczyć wartościowość najważniejszych pierwiastków a to na podstawie ich połączeń najprostszych lub najdokładniej zbadanych. — Przeprowadzenie to, jakkolwiek trudno by mogło być całkiem dokładne, nastręczy nam sposobność przekonania się, o ile hypoteza o wartościowości jest usprawiedliwioną w dzisiejszym stanie chemii czy w ogóle jest potrzebną i korzystną w tlumaczeniu zjawisk chemicznych, a w danym razie jakich potrzebnje danych, by mogła z czasem przekształcić się w ogolną teoryę chemiczną.

I. Chlorowce Cl, Br, Jo, Fl.

Połączenia tych pierwiastków z wodorem dają się przedstawić ogólnym wzorem XH; miejsca wodoru mogą zająć rodnie jednoatomowe, a wtedy mamy połączenia ogólnego wzoru RX. Połączenia te istnieją w stanie pary; ułożenie przeto atomów w drobinie mogło być należycie badanem. Chlorowce byłyby przeto pierwiastkami jednowartościowymi, za czem przemawiają także połączenia z innymi pierwiastkami, w których te chlorowce zastępują zawsze tylko miejsce wodoru lub rodnia jednoatomowego. Wyjatkiem byłyby a) połączenie $JoCl_3$ i b) połączenia chlorowców z O. Jakkolwiek trójchlorek jodu zachowuje się niekiedy jako połączenie atomistyczne [gdyż działaniem JCl_3 na octan srebrowy tworzy się $J(OC_2H_3)_3$] mimo to nie jest ono dostatecznie zbadane, nie przedstawia przeto pewności w wnioskach. W ostatnich czasach pojawiły się dwie prace nad JCl_3 wykonane przez pp.: Brenkena i Melikoffa pod nadzorem p. Lothara Meyera[3]). Z prac tych jednakowoż nie wiele możnaby zanotować nowego. Rezultata więcej negatywnej natury mogłyby dać powód do uważania JCl_3 za połączenie drobinowe, lecz jak już wspomnieliśmy, sprawa nie załatwiona. Natomiast połączenia chlorowców z O i tlenowcami zasługują na bliższą uwagę. Podnieść należy, iż jakkolwiek Cl, Br, Jo okazują w zachowaniu się wielką analogię, występują między nimi często różnice zresztą nieprzewidziane. I tak np. badania termochemiczne p. Thomsena[4]) wykazały, iż połączenia Ju — z O jakkolwiek co do sto-

---

[3]) BB. VIII. 487.

sunku stechiometrycznego, zgodne z odpowiedniemi połączeniami chloru i bromu, różnią się stanowczo ciężarem, wielkością drobinową, ułożeniem atomów w drobinie. Badania te, które zresztą stwierdziły a w końcu uzasadniły spór od dawna się toczący między chemikami co do budowy i zasadności kwasu jodowego i nadjodowego wykazują, iż nie wszystkie uwagi odnoszące się do połączeń chloru i bromu z O tyczą się połączeń odpowiednich jodu, mimo analogii zachodzącej między tymi pierwiastkami zresztą w wysokim stopniu.

Budowa połączeń chlorowców z O może być tylko dwojaką: 1) albo wszystkie tleny w drobinie połączone są bezpośrednio z chlorowcem, albo 2) tleny tworzą w nich łańcuchy proste, lub w sobie zamknięte. W piewszym wypadku byłyby chlorowce trój- pięcio- siedmiowartościowymi itd. — w drugim mogłyby być jednowartościowemi. Lecz jak to już wyżej wspomniano, nauka nie może w obecnym stanie przechylić się stanowczo ani na jedną ani na drugą stronę. Więcej prawdopodobnem jest drugie przypuszczenie, jakkolwiek łańcuchowanie się tlenów nie da się niczem prawie — lub też niekonsekwentnie udowodnić. Należy przeto ograniczyć się do następującego twierdzenia: Chlorowce występują najczęściej jako jednowartościowe, niekiedy lubo rzadko zdają się być więcej wartościowymi.

II. Tlenowce O, S, Se, Te.

Pierwiastki te tworzą z H połączenia ogólnego wzoru XH_2 ; istnieją one w stanie pary. Na podstawie tych połączeń możnaby uważać tlenowce za dwuwartościowe. Dwuwartościowość jednakże nie tłumaczy połączeń tych pierwiastków z O. — Z wyjątkiem tlenu, który występuje zawsze jako dwuwartościowy, łączą się wszystkie inne w stosunkach nieodpowiadających bynajmniej dwuwartościowości. Połączenia te dają się podzielić na: I) połączenia tlenowców z chlorowcami i rodzinami jednowartościowemi i II) na połączenia z O ; ostatnie dzielą się nadto na IIa) połączenia o definitywnie znanym ciężarze drobinowym czyli istniejące w stanie pary i II b) na takie, których ciężar drobinowy jest nieznany.

Oprócz tych znane są połączenia, które większość chemików uważa i może słusznie za drobinowe.

ad I. połączenia S, Se, Te, z chlorowcami lub rodniami jednowartościowymi. Znane są między innemi: SCl_4, $SeCl_4$, $SeBr_4$, $TeBr_4$, $S(C_2H_5)_3I$, $S(C_2H_5)_3Cl$, $S(C_2H_5)_3OH$, $S(CH_3)_2Cl_2$, $Te(CH_3)_2\ Cl_2$ itd. Wszy-

---

[4]) BB. VI. 2. VII 112 u. Jurn. für pract. Chem. str. 133.

stkie one nie istnieją w stanie pary, nie są jednakowoż żadną miarą drobinowemi, gdyż zachowują się zupełnie tak samo jak inne połączenia niewątpliwie atomistyczne. I tak, ulegają podwójnej wymianie bez rozkładu, t. j. bez zatracenia pierwotnej wartościowości.

$$SCl_4 + H_2O = SOCl_2 + 2HCl$$
$$S(CH_5)_3I + H_2O - S(CH)_3\ OH + HJ \text{ itd.}$$

Czyż można połączenie $S(C_2H_5)_3OH$ uważać za drobinowe t. j. złożone z dwóch drobin: $S(C_2H_5)_2$ i $C_2H_5OH_2$. Fakta te, jakkolwiek bardzo wiele brakuje do należytego ich wyświecenia, przemawiają w każdym razie za przypuszczeniem, iż S, Se i Te są więcej niż dwuwartościowemi, tem więcej, ile że coś podobnego powtarza się i w następnych działach połączeń tlenowców.

ad II a należą tu połączenia: SO_2, SeO_2, TeO_2, SO_3, SeO_3 i TeO_3. Z dwuwartościowości S, Se i Te wnosząc, muszą się tleny w tych połączeniach łańcuchować. Wiemy już, iż przypuszczenie to nie jest w tych wypadkach niczem usprawiedliwione, przeciwnie, zachowanie się, własności i związki pochodne tych połączeń każą je stanowczo zarzucić. Połączenia wzoru RO_3 są bezprzecznie nienasyconemi jak CO, NO, NO_2 a nareszcie węglowodory ogólnego wzoru CnH_2n, CnH_2n_2 itd. Okoliczność ta zasługuje z dwóch względów na uwagę; a mianowicie iż sprzeciwia się stanowczo hypotezie łańcuchowania się tlenów nadto odzwierciedla analogją faktyczną z innemi połączeniami nienasyconemi.

$$\text{Jak } CO + Cl_2 = COCl_2 \text{ i } CO + O = CO_2$$
$$\text{tak } SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 \text{ i } SO_2 + O = SO_3$$

A więc i te fakta każą przyjąć wyższą niż dwuwartościowość S, Se, Te.

ad II b. Należą tu połączenia H_2SO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_7$, $H_2S_2O_3$, kwasy tionowe, chlorobezwodniki. Jak już pierwej podniesiono, jest łańcuchowanie się tlenów w tych połączeniach prawie niepodobnem. Natrafiamy na liczne sprzeczności w przeprowadzeniu tej hypotezy. Kwas siarkowy nie może być ani HO—O—S—O—OH, (gdyż zachowanie się kwasów sulfonowych nie zgadza się z tym wzorem), ani też HO—S—O—O—OH (gdyż sprzeciwia się temu, a) jednakowe zachowanie się obu wodorotlenów b) powstawanie SO_2Cl_2 z H_2SO_4 c) brak wypadków izomerycznych, wynikających z podstawiania jednego z dwóch wodorotlenów przez chlorowce lub inne rodnie jednowartościowe). — To samo powtarza się w kwasie siarkawym a raczej siarczynach. Kwas siarkawy H_2SO_3 może być (przyjmując S za dwuwartościową) albo HO. S. O. OH albo H.S. OOOH. Kekule a za nim większa część chemików przychyla się do drugiego wzoru, a to na podstawie reakcyi Streckera, który działaniem siar-

czynu potasowego (K_2SO_3) na jodek etylu C_2H_5Jo otrzymał C_2H_5, KSO_3 a to według wzoru

$$C_2H_5Jo + K_2SO_3 = KJo + C_2H_5 KSO_3$$

Reakcja ta jednakowoż nie zgadza się z doświadczeniem, iż kwas siarkawy jest dwuzasadowym. Michaelis podnosi słusznie, iż w reakcji tej mogło zajść przestawienie atomów: pierwotoie powstały $SO—OC_2H_5—OK$ mógł się łatwo zamienić na C_2H_5 S. O. O. O. K. Przed niedawnym czasem*) udało mu się nareszcie przypuszczenie swoje stwierdzić doświadczeniem.— Gdyby kwas siarkawy był HS.O.O.OH, wtedy powinno istnieć tylko jedno połączenie wzoru $(C_2H_5)_2SO_3$, znane są jednakowoż dwa: jedno z nich wrze w 207⁰ i powstaje działaniem alkoholanu sodowego na chlorek kwasu sulfoetylowego w ślad wzoru

$$C_2H_5—S.O.OCl + C_2H_5.ONa = NaCl + C_2H_5, SOOOC_2H_5$$

drugie zaś wrze w 122⁰ a powstaje działaniem alkoholu na $SOCl_2$ wślad wzoru

$$SOCl_2 + 2C_2H_5 OH = 2HCl + SO<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$ Jestto eter kwasu siarkawego HO. SO. OH.

Chlorobezwodniki $SOCl_2$ i SO_2Cl_2 mogą być tylko w jeden sposób tłumaczone; $SOCl_2$ powstaje z SCl_4 działaniem nań wody: $SCl_4 + H_2O$ $2HCl + SOCl_2$.

Nie ma żadnych powodów któreby skłaniały nas do uważania go za $S<^{OCl}_{Cl}$ zachowanie się jego przemawia za wzorem $S<^{O}_{Cl_2}$

Co się tyczy SO_2Cl_2, powstawanie jego, analogja najzupełniejsza z $COCl_2$ każą stanowczo zarzucić wzór $S<^{OCl}_{OCl}$ jedynie możliwy, gdy S jest dwuwartościową. W przeciwnym razie i fosgen posiada wzór $C<^{OCl}_{Cl}$ a wtedy węgiel jest dwuwartościowy.

Przykłady te przemawiają bardzo dobitnie za sześciowartościowością siarki, która jednakowoż nie zawsze może występować. Są może nam nieznane przyczyny, które uniemożliwiają w wielu razach działanie całkowite atomu siarki. — Wzory dla połączeń S byłyby wtedy: SH_2^{IV}, SCl_4^{II}, $SOCl_2^{II}$, SO_2^{II}, SO_3, $SO(OH)_2^{II}$, $SO_2(OH)_2$, $SO_2Cl(OH)$, itp. Oczewiście że i sześciowartościowość siarki nie ze wszystkiem jest zrozumiałą. I tak np. H_2S byłby połączeniem nienasyconem, mimo iż posiada wszystkie cechy połączeń nasyconych. Choć wyjątek ten da się może wytłumaczyć słabem wogóle powinowactwem pierwiastków do H. — Nadto w celu wytłumaczenia niestety dość licznych wyjątków możnaby tworzyć

---

*) Berl.-Berichte 1874, 1875.

rozmaite przypuszczenia, opierając się i wnioskując na podstawie faktów z obserwacji wziętych. Możnaby powiedzieć, iż pojawienie się całkowitej wartościowości pierwiastków zależy może od natury S i pierwiastków z nią się łączących; i tak np. doświadczenie uczy, iż S w połączeniach swych z pierwiastkami elektrododatnimi jest przeważnie dwuwartościową, z absolutnie elektroujemnymi może być czworowartościową, w połączeniach tlenowych czworo i sześciowartościową. — Lecz dla czego? — Pytanie niestety, na długo zostanie bez zdpowiedzi. I gdzież tu myśleć o prawie ogólnem?

III. Azotowce: N, P, As, Sb, Bi.

N z wodorem tworzy połączenie NH_3, które łączy się dalej z HCl, HBr, HJ, itd. tworząc połączenia ogólnego wzoru NH_4X. NH_3 istnieje w stanie pary, zaś połączenia NH_4X nie.

Z pierwszego wypływałaby trójwartościowość N — gdyby drugie można zaliczyć stanowczo do połączeń drobinowych. Sprawa ta zajmowała od dawna uczonych; cały szereg lat prowadzono walkę; jedna i druga strona zaznaczyła w walce tej bardzo ważne zdobycze, lecz rezultatu stanowczego niemasz. Od niejakiego czasu walka ta ucichła może znużywszy chemików. Niepodobna nam opisywać szczegółowo ustępy tej walki, ograniczamy się do ogólnikowego streszczenia. Kekule, i wielu innych uważa NH_4Cl że ciało drobinowe, opierając się na zachowaniu się w wyższej ciepłocie. Inni zaś, głównie Cooper, uwzględniając związki pochodne NH_4Cl i analogią N z innymi pierwiastkami tej grupy, uważają NH_4Cl za połączenie atomistyczne, czyli N za pierwiastek pięciowartościowy. W najświeższych czasach wznowiono tę walkę na powrót — oby tylko z lepszym skutkiem! — Praca bardzo piękna p. Majera*), która jakkolwiek kwestji spornej nie rozstrzyga stanowczo, przemawia w bardzo prosty a ciekawy sposób za atomistycznością NH_4Cl i jego związków pochodnych. (Nie możemy odmówić sobie przytoczenia głównej treści tej pracy już to dlatego, aby wykazać w jak prosty sposób dają się kwestje subtelne rozstrzygać, a powtóre by zaznaczyć kierunek, w jakim walka w tej sprawie odbywać się będzie). Pochód myśli p. Majera jest następujący: Jeżeli NH_4Cl jest tylko skupieniem dwóch drobin $NH_3 + HCl$, wtedy wszystkie związki pochodne, dające się wyprowadzić przez zastąpienie wodorów rodniami alkoholowymi są również drobinowymi a to wślad wzoru $NR_3 + RCl$. W takim razie z podstawienia równoczesnego wodorów w grupie NH_3 i HCl przez rozmaite rodnie, powinny powstać całkiem różne połączenia. Doświadczenie przemawia wprost przeciwnie. Działaniem

---

*) Berl.-Berichte 1875.

C_2H_5J na N $(C_2H_5)_2CH_3$ i CH_3Jo na $N(C_2H_5)_3$ otrzymał p. Meyer jedno i to samo połączenie $N(C_2H_5)_3$ CH_3Jo czyli że wszystkie wodory w NH_4Cl są w bezpośrednim związku z azotem a stąd $NH_4Cl = N{=H_4 \atop Cl}$.

Przeciwnicy pięciowartościowości N mogą się uciec tylko do jednego przypuszczenia: a to, iż w reakcjach opisanych zachodzą przestawienia rodniów. — Przypuszczenie zbyt hypotetyczne.

Nieco później pojawiła się praca rodaka naszego p. Brühla, który odkrył cały szereg połączeń N, dających się wytłumaczyć tylko pięciowartościowością azotu. Główna treść tej ze wszech miar pięknej i ciekawej pracy jest następującą: Działaniem $CH_2Cl—COOC_2H_5$ na $N(C_2H_5)_3$ i $N(CH_3)_3$ tworzą się połączenia ogólnych wzorów: $C_{10}H_{22}O_2NCl$ i $C_7H_{16}O_2NCl$. Reakcja może się odbywać w dwojaki sposób:

$$1)\ {CH_2Cl \atop COOC_2H_5} + N(C_2H_5)_3 = {CH_2—N(C_2H_5)_3Cl \atop COOC_2H_5} \quad \text{albo}$$

$$2)\ {CH_2Cl \atop COOC_2H_5} + N(C_2H_5)_3 + {CH(C_2H_5) — N(C_2H_5)_2HCl \atop COOC_2H_5}$$

W pierwszym wypadku byłyby to połączenia niewątpliwie pięciowartościowego azotu, w drugim zaś mogą one być nagromadzeniami analogicznemi do $N(C_2H_5)_3$. C_2H_5Cl itd. Zachowanie się chloru w obu wypadkach powinno być różne; w pierwszym można usunąć Cl tylko działaniem wodorotlenku srebrowego, zaś w drugim analogicznie do $N(C_2H_5)_4Cl$ już przez alkalia. Doświadczenie okazuje że alkalia nawet w wys. temperaturze wcale nie działają na te połączenia, zaś pod wpływem AgHO tworzy się trójetyloglykokol (względnie trójmetyloglykokol) przy równoczesnem wydzieleniu się AgCl i H_2O (względnie C_2H_5OH) a to wślad wzorów:

$$a)\ {CH_2\ N(C_2H_5)_3Cl \atop COOC_2H_5} + AgHO = AgCl + C_2H_5(OH) + {CH_2—N(C_2H_5)_3 \atop CO—O}$$

$$b)\ {CH_2\ N(CH_3)_3 \atop COOC_2H_5}\ Cl + AgHO = AgCl + C_2H_5(OH) + {CH_2\text{-}N(CH_3)_3 \atop CO—O}$$

Budowa wyprowadzona w ten sposób znajduje swe potwierdzenie w zachowaniu się tych połączeń przy destylacji. Trójetyloglykokol wrze w 210 do 230° przyczem znacznie większa część przechodzi jako taka, zaś część ulega rozkładowi. W przekropie znajduje się obok $^1/_2$—$^2/_3$ niezmienionego trójetyloglykokolu, mała ilość $N(C_2H_5)_3$ co świadczy, iż w trójetyloglykokolu grupa $N(C_2H_5)_3$ jako taka się znajduje. Częściowy rozkład pochodzi tylko stąd, iż temperatura rozkładu jest tylko nieco wyższa od temperatury wrzenia; a prawdopodobnie rozkład wcale nie miałby miejsca, skoroby się udało utrzymać całkiem stałą temperaturę. W każdym razie wrze trójetyloglykokol w większej części bez rozkładu, a tak główny dowód za trójwartościowością azotu, iż wszystkie połączenia, w których N pozornie jako pięciowartościowy występuje, są na-

gromadzeniami dwóch drobin rozkładającemi się w wyższej ciepłocie, straciłby racją bytu.

Nakoniec dodać należy, iż połaczeń tego rodzaju znamy więcej i tak trójmetylbenzobetain

$$\begin{matrix} C_6H_4—N(CH_3) \\ CO — \acute{O} \end{matrix} \text{ i trójmetylanisbetain } \begin{matrix} C_6H_3(OCH_3) — N(CH_3)_3 \\ CO — — — \acute{O} \end{matrix}$$

i odpowiednie połączenia fosfinowe.

Fakta te zdaniem naszem godne dalszych badań. Nie można twierdzić, iż rozstrzygają one spór o wartościowości azotu, a to dlatego, iż stoją nadto odosobnione i wymagają dalszych badań i sprywdzenia. Że jednak fakta te przychylają szalę i to bardzo na stronę pięciowartościowości N o tem wątpić nie można.

P z zchlorowcami tworzy połączenia ogólnego wzoru PX_3, i PX_5; pierwsze istnieją w stanie pary, drugie zaś trudno uważać za drobinowe, skoro się uwzględni ich zachowanie się w reakcjach chemicznych; ulegając bowiem podwójnej wymianie przechodzą w połączenia istniejące w stanie pary; atomistyczne. Nadto istnieje pomiędzy połączeniami obu szeregów pewna analogja w zachowaniu się względem wody. I tak

$PCl_5 + H_2O = PCl_3O + 2HCl$; $PCl_3O + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_4$ zaś $PCl_3 + 3H_2O = 3HCl + H_3PO_3$.

Zachowanie to jednakowe świadczy, iż tak jedne jak i drugie uważać należy za połączenia ściśle chemiczne; różnice zaś zachodzące miałyby wtedy swą przyczynę w rozmaitem stopniu nasycenia atomu fosforu. — Pierwsze, to jest połączenie wzoru PX_3 można by nazwać nienasyconemi, drugie t. j. połączenia wzoru PX_5 byłyby nasyconemi.—Jakoż w istocie twierdzenie to daje się przeprowadzić dość łatwo. — Nietrwałość połączeń fosforu z chlorowcami płynie może z mocno uwydatnionej natury elektrochemicznej obu pierwiastków. Połączenia PX_3 są nietrwałe, i dążą przy lada sprsobności do równowagi elektrochemicznej. Są one jednakowoż trwalsze niż połączenta PX_5 gdzie w skutek nagromadzenia się silniejszego sił elektroujemnych odpychanie wzajemne staje się silniejsze, równowaga bardzo słaba. — PCl_5 nie istnieje w stanie pary, lecz rozkłada się na Cl_2 i PCl_3, które może istnieć w stanie pary. Jednak równowaga chemiczna w PCl_3 nie jest stałą, równie jak w PCl_5, jak to okazuje zachowanie się obu połączeń względem wody. Tak PCl_3 jak i PCl_5 znajdują w obec wody warunki sprzyjające zrównoważeniu się elektrochemicznemu bez zatracenia indywidualności chemicznej. W obu razach odczepiają się chlory od fosforu łącząc się z wodorami wody. W PCl_5 odrywają się naprzód 2 atomy Cl a łącząc się z wodorem jednej drobiny wody uwalniają tlen, który będąc in statu nasc. nasyca pozostałą grupę PCl_3. Po-

wstały związek $POCl_3$, w którym 2Cl z PCl_5 zostały podstawione przez O posiadający charakter o wiele mniej elektroujemny niż Cl, jest połączeniem znacznie trwalszem i może istnieć w stanie pary. — Ten sam proces co w pierwszem stadyum działania wody na PCl_5, odbywa się także działając tlenem na PCl_5 w wys. ciepłocie. Dwa chlory wydzielają się, przyczem tworzy się związek $POCl_3$.

Że jednak i $POCl_3$ jest połączeniem nietrwałem, połączeniem, w którem równowaga chemiczna za najmniejszem pobudzeniem może być zwichniętą, świadczy działanie nań wody. Działanie to jest takież same jak działanie wody na PCl_3. W obu razach 3 at Cl odczepiają się a ich miejsce zajmują 3 wodorotleny, a więc grupy przynajmniej obojętne; powstają: H_3PO_4 i H_3PO_3, kwasy, które w danych warunkach dążą do całkowitej równowagi, zamieniając się na fosforany i fosforyny obojętne.

Tłumaczenie to, jakkolwiek dość pierwiastkowe i może za proste w obec wymagań, jakie dziś się pojawiają, nie sprzeciwia się w ogóle faktom spostrzeganym. — Z drugiej jednak strony powinno ono być jasno określone, zdefiniowane, w słowa ujęte. — W tym celu potrzebaby zbadać należycie, czy w zjawiskach chemicznych biorą udział siły elektryczne, a powtóre należałoby określić w jaki sposób i w jakiej ilości? I oto bylibyśmy znowu przed dawno zaginioną, przebrzmiałą teorją elektrochemiczną znakomitego, genialnego Berzeliusa. Być może, iż do tego przyjdzie może w nieco odmiennej formie niż za czasów Berzeliusa.—Lecz w każdym razie twierdzić możemy, iż mimo licznych zarzutów, krytyk i dowcipów, myśl, zasada rzucona przez Berzeliusa, zasługuje na bliższe rozpatrzenie i prędzej później musi się przedstawić w formie prawa.

Uwzględniając tłumaczenie zachowania się PCl_5 i PCl_3 w obec wody, powyżej podane, przychodzimy wprost do wniosku, iż PCl_5 niekoniecznie musi być drobinowem — a w ogóle że połączenia wzoru PX_5 są atomistyczne, nietrwałość ich może posiadać i prawdopodobnie posiada w innych okolicznościach swą przyczynę; wnosimy nareszcie, iż połączenia PX_3 są nienasycone. Wnioskowanie podobne daje się usprawiedliwić także w inny sposób.

Dzięki klasycznym pracom p. Hofmana*) znamy cały szereg połączeń będących PX_3, w których X zajmują rodnie organiczne. Wszystkie one łączą się nadzwyczaj chciwie z O powietrza; w niektórych zdolność ta występuje w tym stopniu, iż łączeniu się temu towarzyszy wywiązanie się światła i ciepła. — Wynikające połączenia odpowiadają ogólnemu wzorowi POR_3 gdzie R oznacza jakikolwiek rodzeń organiczny jednowartościowy.—Szereg

*) Berl.-Berichte 1873, 292, 303.

tych połączeń uzupełnił w najnowszych czasach p. Michaelis,*) połączeniami fosforoaromatycznemi. Działaniem PCl_3 na C_6H_6 otrzymał naprzód C_6H_5 PCl_2, który działaniem HJo przechodzi w fosfoanilinę C_6H_5 PH_2. Pierwsze połączenie uważać można za PCl_3, w którym jeden atom wodoru podstawiony przez grupę C_6H_5, drugie da się wyprowadzić w ten sam sposób z PH_3. — Oba łączą się nadzwyczaj chciwie z O, z drobiną Cl-u, Br-u, J-u, HCl, HBr. HJo itd.—Ponieważ połączenia w $C_6H_5PH_2O$, za drobinowe uważać nie można, z drugiej zaś strony nie jest ono ani zasadą ani kwasem, czyli że nie posiada żadnego wodorotlenu, więc budowa jego jest prawdopodobnie $C_6H_5 - P \overset{=H_2}{=O}$— czyli fosfor jest pięciowartościowym.

Nim opuscimy ten szereg połączeń, wypadnie nam zastanowić się jeszcze chwilkę nad tłumaczeniem wyżej podanem co do nienasycalności połączeń wzoru PX_3.—Nienasyconość ta nie objawia się w PCl_3 i w PH_3. Dla czego? — Co się tyczy pierwszego, łatwo odgadnąć dlaczego, nieudało się dotychczas zamienić PCl_3 wprost na PCl_3O. — Połączenie o tak słabej równowadze, trudno, by mogło jeszcze dalej się osłabiać; łatwo wyobrazić sobie można, iż wobec tak silnej elektroujemnej natury chloru, siła chemiczna w celu utrzymania się w związku z niemi zostaje zużytą, i niewystarcza na rozszczepienie atomów w drobinie tlenu. Być może, iżby się udało działaniem ozonu na PCl_3 otrzymać wprost $POCl_3$.

Zaś co do PH_3 — trudno wynaleść dostatecznego tłumaczenia; może wystarczy fakt, iż w ogóle wszystkie pierwiastki łączą się trudno z H. — Ale dlaczego?

Połączenia P-u z O (tlenowcami) P_2O_3 i P_2O_5.

I tutaj powtarza się to samo co w połączeniach PX_3 i PX_5. Pierwsze t. j. P_2O_3 jest bezwątpienia nienasyconem, nietrwałość jego jest tak wielką, iż już w powietrzu zapala się przechodząc w P_2O_5. — Wychodząc z nienasyconości połączeń P_2O_3 i P_2S_3 doszedł Michaelis*) do bardzo pięknych rezultatów. — Już Geuther i inni znali połączenie $P_2O_2Cl_4$, które można wyprowadzić od P_2O_3 zobojętniając nienasycone wartościowości przez chlor. Michaelisowi udało się przysporzyć temu tłumaczeniu wiele prawdopodobieństwa.—Działaniem Br-u na P_2S_3 otrzymał $P_2S_3Br_4$, nareszcie cały szereg związków pochodnych jak: $P_2S_3(OH)_4$, $P_2S_3(OC_2H_5)_3H$ $P_2S_3(C_2H_5)_4$, $P_2S_3(OC_2H_5)_2$ $(SC_2H_5)_2$ itd.

Połączenie P_2O_5 (P_2S_5) jest nadzwyczaj trwałem, nieulegającem

---

*) Berl.-Berichte 1874 i 1875 w rozwartych miejscach.
*) Ann. 164, 22 i następne.

w zwykłych warunkach żadnej zmianie. Trwałość ta, jak to już wyżej podniesiono, sprzeciwia się stanowczo łańcuchowaniu się tlenów. — Z drugiej strony trwałość bezwodnika fosforowego jest względną; jeżeli znajdują się warunki sprzyjające równowadze sił elektrycznych, P_2O_5 zamienia się na połączenie trwalsze. Jaknp: $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ itd.

Kwasy fosforowe: $H_3PO_4 (H_4P_2O_7, HPO_3)$ H_3PO_3, H_3PO_2.

Według tego, czy uważano P za trój czy za pięciowartościowy, nadawano kwasom tym odmienną budowę, które ponieważ w gruncie rzeczy bardzo są do siebie zbliżone, trudno by kiedykolwiek stanowczo została udowodnioną. Zdaje mi się iż tylko zbadanie dokładne objętości atomowej pierwiastków tę kwestję rozstrzygnie. Ponieważ kwas fosforowy powstaje z $POCl_3$ a to w ślad wzoru: $POCl_3 + 3H_2O = 3HCl + PO_4H_3$ przeto znając budowę $POCl_3$ możnaby wnosić o budowie H_3PO_4. Że budowa $POCl_3$ jest $P{=O \atop \equiv Cl_3}$ zatem przemawia zachowanie się fosfinów a nareszcie powstawanie jego z PCl_5. Wprawdzie Kopp, a w ostatnich czasach Thorpe podnoszą, iż objętości atomowe O-u w $POCl_3$ a S w $PSCl_3$ przemawiają za wzorami

$$P{-OCl \atop {-Cl \atop -Cl}} \quad i \quad P{-SCl \atop {-Cl \atop -Cl}},$$

lecz kwestja ta wymaga jeszcze potwierdzenia; mianowicie należałoby oznaczyć objętość atomową O-u i w innych podobnych wypadkach. — Kwas fosforowy byłby, skoro P jest pięciowartościowy:

$$O{=}P{-OH \atop {-OH \atop -OH}}$$

Kwas fosforawy może być albo $P{-OH \atop {-OH \atop -OH}}$ lub $O{=}P{-H \atop =(OH)_2}$

pierwszy wzór tłumaczy powstawanie kwasu fosforawego z PCl_3, drugi jego dwuzasadowość. — W ostatnich czasach stała się budowa kwasu fosforawego przedmiotem żywej dyskusji. Zimmerman z jednej a Michaelis z drugiej strony doszli na podstawie doświadczeń do całkiem przeciwnych rezultatów. Pierwszy otrzymał*) eter etylowy kwasu fosforawego, który przy zmydleniu utraca wszystkie rodnie alkoholowe i zamienia się na kwas fosforawy. Eter ten posiada przeto budowę $P(OC_2H_5)_3$. Na tej podstawie wzór dla kwasu fosforawego byłby $P(OH)_3$. Twierdzenie to popiera autor zachowaniem się $P(OC_2H_5)_3$, który z O powietrza daje (podo-

*) Ann. Chem. Pharm.

bnie jak fosfiny) $PO(OC_2H_5)_3$, nadto istnieniem soli wzoru Na_3PO_3, otrzymanej działaniem NaHO na Na_2HPO_3.

Michaelis doszedł do zupełnie przeciwnych rezultatów; kwas fosforawy jest u niego $O{=}P{=}\overset{H}{(OH)_2}$. Działaniem wody na $PCl_2\ C_6H_5$ tworzy się połączenie wzoru $P(OH)_2\ C_6H_5$ a to wślad równania:

$$PCl_2.\ C_6H_5 + 2H_2O = 2HCl + P(OH)_2\ C_6H_5.$$

Może ono być albo $P\begin{matrix}—C_6H_5\\ —(OH)_2\end{matrix}$ albo $O{=}P\begin{matrix}—C_6H_5\\ —H\\ —OH\end{matrix}$ W pierwszym wypadku powinno się w obec PCl_5 zachowywać w ślad wzoru

$$P\begin{matrix}C_6H_5\\ —(OH)_2\end{matrix} + 2PCl_5 = 2HCl + P\begin{matrix}—C_6H_5\\ —Cl\\ —Cl\end{matrix} + 2POCl_3$$ nadto powinno być:

$$P\begin{matrix}OH\\ OH—\\ OH—\end{matrix} + \begin{matrix}P.C_6H_5Cl_2.Cl_2\\ P\ C_6H_5Cl_2.Cl_2\\ P.C_6H_5Cl_2.Cl_2\end{matrix} = 3HCl + PCl_3 + \begin{matrix}PC_6H_5OCl_2\\ PC_6H_5OCl_2\\ PC_6H_5OCl_2\end{matrix}$$

zaś w drugim wypadku według wzorów:

$$OP\begin{matrix}—C_6H_5\\ —H\\ —OH\end{matrix} + \begin{matrix}PCl_5\\ PCl_5\end{matrix} = POCl_3 + PCl_3 + 2HCl + OP\begin{matrix}—C_6H_5\\ —Cl\\ —Cl\end{matrix}$$ i

$$OP\begin{matrix}—OH\\ —OH\\ —OH\end{matrix} + \begin{matrix}PCl_4.C_6H_5\\ PCl_4.C_6H_5\\ PCl_4.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}POCl_2.C_6H_5\\ POCl_2.C_6H_5\\ POCl_2.C_6H_5\end{matrix} + 3HCl + POCl_3$$

Doświadczenie wykazało iż reakcje odbywają się zawsze w drugim kierunku. Kwas fenylofosforawy jest przeto $OP\begin{matrix}—C_6H_5\\ —H\\ —OH\end{matrix}$ a kwas fosforawy $OP\begin{matrix}—H\\ —(OH)_2\end{matrix}$. Czyli idąc dalej — fosfór jest pięciowartościowy.

Kontrast pozorny i nie wytłumaczony między rezultatami otrzymanemi przez Zimmermana i Michaellisa probuje ostatni usunąć w następujący sposób:

Eter wzoru $P(OC_2H_5)_3$ może istnieć, a wtedy okazuje on własności przysługujące w ogóle połączeniom wzoru PX_3 (z O daje $PO(OC_2H_5)_3$. — Zatem jednak nie idzie iż kwas powstały przy zmydleniu eteru był również $P(OH)_3$. Dążność do nasycenia się może być powodem, iż powstały przy zmydleniu kwas $P(OH)_3$ zamienia się natychmiast na $OP\begin{matrix}—H\\ —(OH)_2\end{matrix}$. Coś podobnego znamy zresztą w chemii organicznej i tak np. istnieje połączenie wzoru $CH_3—CH.\ (OC_2H_5)_2$, zaś nie istnieje odpowiedni alkohol $CH_3.CH(OH)_2$. Co więcej, są niejakie wskazówki iż obok zwykłego kwasu fosforawego $OP(OH)_2H$ istnieje drugi izomeryczny zapewnie $P(OH)_3$ który jednakowoż jest bardzo nietrwały i już w zwykłych warunkach zamienia

się na $OP.(OH)_2H$. I tak spostrzeżono iż PCl_3 rozkłada się w wodzie zimnej dając płyn bezbarwny, który przy gotowaniu mąci się w skutek wydzielania się małych ilości fosforu, pochodzących zapewnie z częściowego rozkładu kwasu $P(OH)_3$ w zamianie jego na $OP(OH)_2H$. Zaś w wodzie gorącej rozklada się PCl_3 bez wydzielenia się fosforu, przyczem tworzy się $OP(OH)_2H$.

Powstawanie kwasu fosforawego działaniem wody na PCl_3 odbywa się według Michaelisa w następujący sposób:

$$PCl_3 + H_2O = HCl + PCl_3O + H_2 \text{ in st. nasc.}$$
$$PCl_3O + H_2 = HCl + PCl_2.O.H$$
$$PCl_2.O.H. + 2H_2O = OP\begin{cases}H\\ -OH\\ -OH\end{cases} + 2HCl$$

Tłumaczeniu temu nie można odmówić prawdopodobieństwa — chociaż z drugiej strony można by powiedzieć, iż zawiera ono w sobie wiele sztucznych sposobów. — Lecz śledząc pochód myśli w pracy p. Michaelisa i licząc się z faktami możnaby słusznie zapytać, czy jest inny sposób wyjścia z tego wiru niedobrze poznanych faktów? — Dwuzasadowość kwasu fosforawego objawia się bardzo wyraźnie. Sól odkryta przez p. Zimmermanna Na_3PO_3 jest bardzo nietrwała i nieprzemawia wcale przeciw wzorowi $OP\begin{matrix}=H\\ =(OH)_2\end{matrix}$ gdyż znamy także Na_3P.

Streszczając uwagi poczynione nad połączeniami fosforu przychodzimy do następującego wniosku: P jest właściwie pięciowartościowym; w wielu jednak razach nie występują wszystkie wartościowości. Połączenia te byłyby nienasyconemi, jakkolwiek dążność do nasycenia nie zawsze w jednakowym może się objawiać stopniu. Zależy to bowiem od natury pierwiastków znajdujących się w drobinach.

Jaką jest wartościowość pierwiastków As, Sb, Bi a nareszcie Ta, Va i Nb? Pierwiastki te okazują w swych połączeniach taką zgodność, iż Mendelejeff*) (i Lothar Meyer) w pracy swej „über perjodische Gesetzmässigkeit der Elemente" zaliczają je do jednej rodziny naturalnej. Zdawałoby się przeto iż wartościowość tych pierwiastków musi być jednakową. Tymczasem fakta, na podstawie których wyprowadzamy zwykle wartościowość zdają się temu sprzeciwiać. — Zgodność tych pierwiastków wypływa z następującego zestawienia:

N_2O_3	P_2O_3	V_2O_3	As_2O_3	—	Sb_2O_3	—	Bi_2O_3
N_2O_4	—	V_2O_4	—	Nb_2O_4	—	Ta_2O_4	Bi_2O_4
N_2O_5	P_2O_5	V_2O_5	As_2O_5	Nb_2O_5	Sb_2O_5	Ta_2O_5	Bi_2O_5

*) Ann. Supl: VII.

2) NCl_3 PCl_3 VCl_3 $AsCl_3$ — $SbCl_3$ — $BiCl_3$
— — VCl_4 — — — — —
— PCl_5 — $NbCl_5$ $SbCl_5$ $TaCl_5$ —

Analogia prawie całkowita w połączeniach tlenowych mogła by być dostatecznym powodem do przypuszczenia, iż wszystkie te pierwiastki są równowartościowe. Przypuszczenie to jednakowoż o tyle jest niepewne, o ile nieznamy ciężaru drobinowego połączeń tlenowych tych pierwiastków.

Mniej zupełną jest analogia chlorków, a mianowicie chlorków istniejących w stanie pary. Wrą bez rozkładu: PCl_3, VCl_3, VCl_4, $SbCl_3$, $NbCl_5$ i $TaCl_5$. Uwzględniając tylko te połączenia byłyby N, P, As, Sb, Bi trójwartościowemi, V czworowartościowym, Nb i Ta pięciowartościowymi. Lecz wtedy niezrozumiałą jest zgodność całkowita połączeń tlenowych, w końcu i chlorków. Okoliczność ta jest znów jednym dowodem więcej, że nauka nie potrafi w obecnym stanie wykazać wszystkich warunków koniecznych w celu definitywnego orzeczenia o wartościowości. Zgodność powyższa uprawnia raczej do twierdzenia, iż wszystkie pierwiastki tej grupy są pięciowartościowe, że różnice objawiające się w chlorkach należy sprowadzać nie do różnowartościowości, lecz do rozmaitej natury tych pierwiastków. Nb i Ta mogą utrzymać 5 atomów chloru nawet w stanie pary, Va tylko 4, P, As, Sb, Bi, w tych samych warunkach tylko 3, podczas gdy NCl_3 już w zwykłych warunkach jest nietrwały, Z przypuszczenia tego nie wypływa (jak to utrzymuje Michaelis Ann 163—18) bynajmniej iż wartościowości muszą być u jednego i tego samego pierwiastka różnosilne np.: w P dwie słabsze i 3 silniejsze, gdyż wiemy, iż w skutek łączenia atomu z jednym lub kilkoma innymi, zdolność do dalszego nasycania się może się bardzo zmniejszyć.

Do azotowców zaliczają chemicy dzisiejsi także Bo. Jakoż w istocie zachowanie się tego pierwiastka przypomina je jeszcze więcej. Co do wartościowości Bo zgadzają się zdania uczonych. $BoCl_3$ istniejący w stanie pary, nadto połączenia boroorganiczne jak np.: $Bo(C_2H_5)_3$ itd. zdają się okazywać, iż Bo jest trójwartościowym, przynajmniej nie ma żadnego faktu, któryby sprzeciwiał się temu twierdzeniu. Lecz czy w istocie tak jest? Czy może tylko nie znamy istniejących faktów, przemawiających za pięciowartościowością boru. W każdym razie analogia między Bo a azotowcami nasuwa myśl podobną.

Węglowce C, Si, Sn, Ti, Zr, Th.

Połączenia weglowe są najwięcej zbadane. W hypotezie o wartościowości odgrywają one bardzo ważną rolę, one dały początek hypotezie i przyczyniły się do jej uogólnienia; z drugiej strony one właśnie spowodowały jednostronność. Pierwotnie była hypoteza o wartościowości,

prawie tylko hypotezą chemii organicznej, gdzie przybrała rzecby można formę teoryi.

W połączeniach swych występuje węgiel przeważnie jako czworowartościowy, niekiedy jako dwuwartościowy, a wtedy tworzy połączenia, ktore zowiemy nienasyconemi. Posiada on nadto w wysokim stopniu zdolność łączenia się z samym sobą, przez co powstają owe nieprzeliczone związki organiczne. Głównymi przedstawicielami połączeń węglowych są: CH_4 (CCl_4), CO_2 i CO. Węglowodoru CH_2 w stanie wolnym nie znamy, natomiast jego związki pochodne jak: $CH_2 J_2$ (wr. 180° bez rozkładu w próżni) CH_2S, CH_2, $(C_2H_3O_2)_2$ (wr. 170°) nareszcie kwas metionowy, $CH_2 (SO_3H)_2$.

Wielką analogią z węglem objawia Si, zdaje się bowiem, iż odgrywa on w świecie nieorganicznym tę samą rolę, co węgiel w organicznym. Si występuje po większej częsci jako czworowartościowy, niekiedy zaś jako dwuwartościowy. Z połączeń istniejących w stanie pary znamy SiH_4 (gaz), $SiCl_4$ (wr. 59°) $SiFl_4$ (gaz). Połączeń nienasyconych znamy mało. Z O tworzy SiO_2 i cały szereg kwasów krzemowych. Z tych przytaczamy połączenie $H_2Si_2O_3$, które można uważać za pierwszy wodnik tlenku krzemowego SiO mianowicie $H_2Si_2O_3—H_2O=2SiO$.

Zupełnie podobnie zachowuje się cyna. Połączenie cyny z wodorem nie jest znane, natomiast znamy połączenia organocynowe dające się wyprowadzić z hypotetycznych połączeń wodorowych przez zastąpienie wodorów rodniami organicznemi. Połączenia te zasługują na szczególniejszą uwagę a głównie z dwóch powodów: 1) większa część tychże istnieje w stanie pary i przemawia za czworowartościowością cyny 2) wykazują one, iż cyna jak węgiel i krzem posiada zdolność łączenia się z samą sobą, jakkolwiek w daleko mniejszym stopniu. Być może, iż kwas metacynowy jest objawem takiego łańcuchowania się cyny.

Połączenia cyny z chlorowcami i tlenowcami są dalszym dowodem czworowartościowości Sn.

W oznaczaniu wartościowości Ti, Zr i Th napotykamy na liczne trudności, już to dlatego, iż połączenia tych pierwiastków w ogóle są bardzo mało zbadane, już też, iż w połączeniach tych występuje obok analogii z poprzedniemi węglowcami także pewna różnica. I tak Ti jest czworowartościowym skoro mamy na uwadze związki $TiFl_4$, $TiCl_4$, Ti_2Cl_6, TiO, Ti_2O_3, TiO_2 — lecz wtedy połączenia jak Ti_3O_5, Ti_3N_4, Ti_5CN_4 pozostają bez tłumaczenia.

Metale.

Jak u metaloidów mogliśmy często mówić o prawdziwej wartościowości, tak metale stanowią rzecby można pole do ćwiczenia się w do-

mysłach. Niedostatki, jakie posiada hypeteza o wartościowości w zastosowaniu do metaloidów, potęgują się nieraz do wysokiego stopnia przy metalach. Prawie większa część połączeń metalów nie istnieją w stanie pary. W oznaczaniu przeto wartościowości brakuje najważniejszego czynnika t. j. ciężaru drobinowego. Ztąd to pochodzi, iż przyjmujemy zwykle wartościowość może pozorną, że klasyfikacya metalów dotychczas nie mogła być umiejętnie przeprowadzoną. Chemia posługuje się wprawdzie innymi środkami jak np.: równokształtnością, zachowaniem się chem. itd., jak długo jednak zjawiska te nie stanowią metody do oznaczania ciężaru drobinowego, tak długo o ścisłem przeprowadzeniu pojęcia o wartościowości u tych pierwiastków i mowy być nie może.

Badania nad równokształtnością jakkolwiek dalekie od wykończenia należytego, oddały w wielu razach bardzo cenne usługi. Dotychczas jednak nie udało się objąć zjawiska tego w pewne jednolite prawo. Zupełnie usprawiedliwionem jest twierdzenie, iż kształt połączeń musi stać w pewnym ścisłym związku z budową jego, że jednakowy kształt i budowa są wynikiem jednakowych przyczyn. Lecz ta teorya w praktyce nie zawsze zdaje się dopisywać; przyczyna tej pozornej dysharmonii leży tylko w niedokładnej znajomości zjawisk przynależnych. Często się zdarza, iż połączenia posiadające jednakową budową są równokształtne, że istnieją całe szeregi pierwiastków, które podstawiając się wzajemnie nie wpływają bynajmniej na zmianę kształtu, gdybyśmy jednak na podstawie tych danych wnosili, że pierwiastki te posiadają te same cechy, że są np. równowartościowe, doszlibyśmy często do sprzeczności z innymi wywodami nierównie pewniejszymi. Istnieją bowiem połączenia, które obok analogii w budowie objawiają różnokształtność, a często zdarza się, iż pierwiastki różniące się stanowczo zastępują się nawzajem bez zmiany w kształcie. W wnioskowaniu przeto z równokształtności o wartościowości należy zastosować wszelką ostrożność.

Potasowce Na, Ka, Li, Rb, Cs.

Dotychczas nie znane są połączeuia tych pierwiastków istniejące w stanie pary. Na podstawie danych analitycznych uważa je ogół chemików za jednowartościowe, jakkolwiek są pewne objawy wyższej wartościowości.

Chlorki tych pierwiastków dają się przedstawić ogólnym wzorem RCl, chociaż własności tychże, mianowicie nielotność ich każą się domyślać większego ciężaru drobinowego. Do tego samego wniosku dojść można porównując potasowce z innymi pierwiastkami, mianowicie z Tl i Ag. Połączenia Talu objawiają w pewnej części dziwną zgodność z połączeniami potasowców. Tl_2O łatwo rodpuszczalny w wodzie jak K_2O, Na_2O

itd. TlHO łączy się chciwie z CO_2, jak KHO, NaHO itd. Sole talowe są po większej części równokształtne z odpowiedniemi solami potasowemi. Z drugiej strony podnieść należy, iż Tl występuje często jako trójwartościowy. I tak znane są[3]) $TlCl_3$, $TlO(OH)$, $TlCl(C_2H_5)_2$, $Tl(C_2H_5)_2SO$, $(Tl(C_2H_5)_2)_2SO_4$, $(Tl(C_2H_5)_2)_3PO_4$, $Tl(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)$, $Tl(C_2H_5)_2(OH)$; z $(NH_4)_2S$ dają sole talowe osad Tl_2S. Czyż byłyby potasowce trójwartościowemi?

Lecz podobna analogia zachodzi między Ag a potasowcami. Chemicy zaliczają Ag do pierwiastków jednowartościowych, lecz tylko dla tego, iż na razie nie mogą go zaliczyć do innowartościowych, jakkolwiek są pewne dane przemawiające za tem. Połączenia srebra posiadają wzory odpowiednich połączeń potasowcowych, przynajmniej na podstawie dat analitycznych. Nadto Ag jest równokształtnem z potasem mianowicie w siarkanach i chlorkach. Lecz własności połączeń srebrowych nie objawiają najmniejszej analogii z własnościami odpowiednich połączeń potasowców, zaś zbliżają je do połączeń miedzi i rtęci. Chlorek srebrowy nierozpuszczalny jest w wodzie jak chlorki miedziawy i rtęciawy, podczas gdy wszystkie inne chlorki metaliczne mniej lub więcej w wodzie się rozpuszczają. Nietrwałość soli srebrowych przypomina mimowolnie połączenia rtęci i miedzi. Siarczki srebrowy i rtęciowy są równokształtne. Jeżeli przeto Hg i Cu są dwuwartościowe, czy nie jest niem srebro? Analogią we własnościach wyraźałyby następujące wzory:

$$ClAg—AgCl \text{ jak } ClHg—HgCl \text{ jak } ClCu—CuCl.$$

Hypoteza ta wcale nie jest nieprawdopodobną. A wtedy byłyby potasowce także dwuwartościowymi?

II. Wapniowce Ca, Ba, Sr.

Wapniowce nie tworzą połączeń istniejących w stanie pary. Zwykle występują jako dwuwartościowe. Czy jednak dwuwartościowość jest właściwą, czy też pozorną cechą, trudno rozstrzygnąć. Sole tych pierwiastków są równokształtne z solami ołowiowemi a mianowicie w węglanach, wolframianach (Ca i Pb), siarkanach (Sr, Ba, Pb), azotanach (Sr, Ba, Pb), bromanach (Ba, Sr), octanach (Ba, Pb), fosforanach (Pb, Ca), chlorkach (Sr, Ca). Ołów jakkolwiek najczęściej dwuwartościowy, objawia niekiedy czworowartościowość, mianowicie w połączeniach ołowiowo-organicznych, które istnieją w stanie pary (i tak znane są: $PbCl_4$ i $Pb(C_2H_5)_4$ (wr. 198—202). Równokształtność soli ołowiowych z solami wapniowców mogłaby dać powód do twierdzenia, iż i wapniowce są czworowartościowymi za czem przemawiają niektóre ich połączenia np.: nadtlenki wzoru RO_2

---

[3]) Ann 176. str. 157.

i tlenochlorki wzoru $ROCl_2$ (ostatnie są, jak to wykazano, połączeniami chemicznemi, nie zaś nagromadzeniami chlorków i tlenków.)

III. Glinowce Al, Be, Ytr, Eb, La, Di.

Glinowce są dotychczas dość mało znane. Al jest co najmniej czworowartościowym, ciężar drobinowy chlorku glinowego wyraża wzór Al_2Cl_6. Wartościowość innych pierwiastków tej grupy stanowi przedmiot sporów umiejętnych. Według najnowszej pracy p. Nilsona[4]) należałby Be do grupy cynkowców, zaś Ytr, Eb, La i Di byłyby czworowartościowymi.

IV. Cynkowce Mg, Zn, Cd, Jn.

Pierwiastki te zdają się być dwuwartościowymi, przynajmniej połączenia cynko organiczne istniejące w stanie pary za dwuwartościowością przemawiają. Z drugiej strony istnieją pewne analogie tych pierwiastków z pierwiastkami stanowczo czworowartościowymi. Mg, Zn i Cd są równokształtne z Mn, Fe, Co, Ni, mianowicie w węglanach i solach podwójnych ogólnego wzoru $MeSO_4+K_2SO_4+6aq$.

Nilson uważa w swej pracy powyżej przytoczonej, a to na podstawie dat analitycznych, Co za pierwiastek dwu i czworowartościowy, za przejściowy między metalami dwu a czworowartościowymi.

V. Zelazowce. Fe, Mn, Co, Ni, Cr, i prawdopodobnie Ur.

Tworza one dwa szeregi połączeń, t. z. maksymalne i minimalne. W pierwszych fukcjonują dwa atomy żelazowca jako rodzeń sześciowartościowy. Dają się one przedstawić ogólnym wzorem: R_2X_6. — Żelazowce byłyby przeto co najmniej czworowartościowe. Jakoż w istocie znane są: $MnCl_4$, MnO_2 CrO_2, FeS_2, CoS_2, Ni S_2 połączenia wynikające wprost z czworowartościowości żelazowców. — Nadto nią tlumaczą się łatwo wszyskie półtorotlenki Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, Co_2O_3, Ni_2O_3, sole maksymalne i minimalne. — Co do ostatnich, z których ani jedno nie istnieje w stanie pary — wnioskujemy per analogiam. Byłyby one nienasycone. Lecz zachodzi tu mała sprzeczność. Związki minimalne powinny być nietrwałe, a przynajmniej mniej trwałe i powinny z łatwością przechodzić w związki maksymalne. Tymczasem rzecz się ma rozmaicie. U Fe, Cr trwałemi są połączenia maksymalne, u Mn, Co, Ni, odznaczają się

[4]) Berl. Berichte 1875 zeszyt 9.

połączenia minimalne znacznie większą trwałością niż maksymalne, które czasem nie w zupełności są znane. W razach, w których możnaby się spodziewać połączeń maksymalnych, tworzą się minimalne, czyli że pierwsze przechodzą w drugie. Skąd to pochodzi? Otóż nowa przeszkoda. Możemy ją jednym zamachem fantazji usunąć np. możnaby powiedzieć, iż są to pierwiastki zdolne raczej do wzajemnego nasycania się, niż łączenia się z innymi. — Lecz czyż rzecz się uprości? Wszakżeż nasuwa się nowe dlaczego? Podnosimy w końcu fakta przemawiające za sześciowartościowością żelazowców. Znane są połączenia:

K_2FeO_4, (FeO_3), CrO_3, CrO_2Cl_2, CrO_2ClOH, $CrFl_6$, K_2CrO_4, K_2MnO_4, $KMnO_4$. — Przypominają one bardzo żywo połączenia siarki: SO_3, K_2SO_4, $K_2S_2O_7$, SO_2Cl_2, $SO_2\ Cl(OH)$ i t. d. — Jeżeli ostatnie dają się tłumaczyć tylko na podstawie sześciowartościowości siarki, czy nie możnaby przyjąć sześciowartościowość w wypadkach powyższych.

O wartościowości uru prawie nic powiedzieć nie można. Zdania chemików są podzielone. Jedni przyjmują ur jako pięciowartościowy, inni za czworowartościowy. Połączenia urowe w ogóle są mało znane, nie mogą przeto służyć za punkt wyjścia w rozumowaniach teoretycznych.

VI. Wolframowce: Mo, Wo.

Zestawiamy ważniejsze połączenia tych pierwiasków:

Mo_2O_3 MoO_2 (MoS_2) MoO_3

WO_2 (WS_2) W_2O_5 WO_3 (WS_3)

zaś chlorki

$MoCl_2$ $MoCl_3$ $MoCl_5$ MoO_2Cl_2

WCl_4 WCl_5 WCl_6 $(WOCl_4)$.

Jak łatwo poznać zachodzą analogie i różnice w budowie tych połączeń. Chlorki nie zawsze odpowiadają tlenkom, a z tego też powodu wypadłaby wartościowość tych pierwiastków rozmaita, stosownie do tego, które połączenia uważamy za decydujące. Najwłaściwszym punktem wyjścia byłyby chlorki tych pierwiastków istniejące w stanie pary; — lecz na tej podstawie doszlibyśmy do pięciowartościowości molybdenu, a sześciowartościowości Wolframu. A wtedy zgodność, analogia tych pierwiastków w ich połączeniach tlenowych, siarkowych, chlorotlenowych pozostanie nie zrozumiałą. Jestto ten sam wypadek, cośmy już natrafili przy azotowcach. Mo i Wo są sześciowartościowe, lecz podczas gdy Wo jest w stanie zobojętnić wartościowości sześciu atomów chloru, trzech atomów tlenu, Mo zobojętnia tylko 5 atomw chloru a 3 atomy tlenu.

VII. Ołowiowce Pb, Tl.

O wartościowcści Tl^{u} wspomniano już wyżej. Ołów jest czworowartościowym a to na podstawie połączeń ołowiowo-organicznych. W połączeniach z chlorowcami, O i t. d. występuje najczęściej jako dwuwartościowy. Być może, iż funkcjonuje w nich rodzeń $= P = Pb =$ n. p. chlorek ołowiowy może być $Cl_2 = Pb = Pb = Cl_2$ siarkan ołowiowy: $(SO_4)=Pb=Pb=(SO_4)$ i t. d., a wtedy natlenek i minja byłyby połączeniami, w których podobnie jak w połączeniach ołowio-organicznych występuje jeden atom czworowartościowego ołowiu: $Pb{=O \atop =O}$ i $Pb\begin{array}{l}-O) \\ -O) \\ -O) \\ -O)\end{array}\begin{array}{c}Pb \\ \| \\ Pb\end{array}$

Przypuszczenie to ma w końcu i tę dobrą stronę, iż niedotyka kwestji połączeń nienasyconych, jakiemi w przeciwnym razie powinny być sole ołowiowe, których zachowanie nie daje najmniejszego powodu do takiego przypuszczenia.

VIII. Srebrowce Cu, Hg, Ag.

Własności połączeń tych pierwiastków przedstawiają tak wybitną analogię, iż pierwiastki te tworzą w istocie jakby jedną naturalną rodzinę. Analogia ta jest całkowitą między Cu a Hg, nieco ułamkową między Cu, Hg a Ag. — Hg jest stanowczo dwuwartościowym i tworzy zarówno jak miedź dwa szeregi soli: minimalne i maksymalne. Ostatnie są nasycone, pierwsze mogą być nienasycone, lub też mogą się w nich 2 atomy pierwiastku wzajem łączyć jedną wartościowością, zostawiając dwie do dalszego nasycenia się. Zachowanie się połączeń srebrowych, ich nietrwałość, analogiczne własności chlorku srebrowego, miedziawego i rtęciawego są dość ważnymi powodami do szeregowania połączeń tych pierwiastków pod jedną modłę; połączenia srebrowe dotychczas znane były nienasyconemi lub dwupierwiastkowemi — połączeń maksymalnych nie znamy. — Szczegół ten byłby następujący:

CuO	HgO	Cu^2O,	Hg_2O,	Ag_2O
CuS	HgS	Cu_2S,	Hg_2S,	Ag_2S
$CuCl_2$	$HgCl_2$	Cu_2Cl_2	Hg_2Cl_2	Ag_2Cl_2

IX. Złotowce Au, Pt, Pd, Ro, Jr, Ru, Os.

Jestto grupa pierwiastków stosunkowo mało zbadana. — Złoto występuje (według dat analitycznych) bądź jako pierwiastek jednowartościowy, bądź też jako trójwartościowy, tworząc połączenia złotawe lub

złotowe; oba rodzaje soli są bardzo nietrwałe, co ma swą przyczynę prawdopodobnie w słabem powinnowactwie złota do innych pierwiastków. Połączenia złota przypominają niekiedy dość żywo połączenia azotu, mianowicie w połączeniach z O i S — Au_2O jest równie nietrwałem jak N_2O, Au_2O_3 tworzy złotyny, jak N_2O_3 azotyny.

Resztę pierwiastków tej grupy możnaby z niejakiem prowdopodobieństwem zaliczyć do czworowartościowych, a to na podstawie ich połączeń z chlorowcami i tlenem. Z drugiej strony łatwo dają się wynaleść pobudki do przypisania przynajmniej niektórym z nich wyższej wartości. I tak np. Os tworzy obok OsO, Os_2O_3 i OsO_2 także OsO_3 t. j. bezwodnik kwasu osmowego znanego tylko w kształcie soli potasowej: K_2OsO_4. Odpowiednią sól K_2RuO_4 tworzy Ru — nareszcie znamy sól $K_2Jr_2O_7$ analogiczną zapewnie z pyrosiarkanami.

Na tem kończymy krótki przegląd pierwiastków. Niepodobną prawie rzeczą byłoby przedstawienie tej prawdziwie niezmiernej ilości połączeń pierwiastków, jakie dotychczas są znane. Nadto wyliczanie to nie doprowadziło by nas do treściwszych rezultatów. Wszakże dostatecznem jest wiedzieć, że hypoteza o wartościowości bardzo często nie da się zastósować — bardzo często spoczywa na podstawie, o której tylko w sposób hypotetyczny mówić można. Z tego łatwo wnosić, jak ta sprawa przedstawia się w całym zakresie zjawisk chemicznych.

W ciągu tej rozprawki wykazano niejednokrotnie słabe strony hypotezy Kekulego. Zarzuty od dawna istniejące i nowe, podnoszono szczegółowo,co zresztą było koniecznością. Obecnie winniśmy szczegóły te powiązać urobić z nich pewną całość, bo tylko w ten sposób możliwy jest pogląd na całą tak zawiłą kwestję, jaką jest hypoteza w mowie będąca. — Zarzuty poczynione dają się podzielić na dwa działy: istotne t. j. odnoszące się bezpośrednio do treści samej hypotezy i formalne t. j. tyczące się jedynie przeprowadzenia raz postawionej zasady.

Zestawienie pierwszych daje odpowiedź na pytanie: jaką jest istotna wartość hypotezy, jej znaczenie w obecnej chemii — drugie wyjaśniają, dlaczego wartościowość przybierała coraz to nową formę. — Co do ostatnich, odsyłamy do pojedynczych ustępów niniejszej rozprawki, w których wykazano, iż autor nie zawsze był konsekwentnym, że nieraz przyjmował zasadę według okoliczności, stosując ją w jednych, przemilczając w drugich, jakkolwiek konsekwencja nakazywała zastosowanie jej w obu razach. — Skutki takiego postępowania zaznaczyły się przeto dość jasno. Niejednolitość, jednostronność, apriorystyczność — o to konieczne następstwa.

Przychodzimy do zarzutów istotnych. Doświadczenia dotychczas wykonane wykazują jasno, iż zjawiska chemiczne są skutkiem oddziaływania

wzajemnego rozmaitych przyczyn. W niektórych wypadkach udało się wykryć pojedyncze ogniwa tego wieńca lub następstwa przyczyn, w innych i to najczęściej znajomość współpowodów jest niedokładną. Zdaje mi się, iż stan ten odwzorowuje dostatecznie ta niesłychana prawie ilość hypotez w dzisiejszej chemii. Z tąd to nareszcie pochodzi, iż o teorji zjawisk chemicznych dzisiaj i mowy być nie może. — Dążność w tym kierunku objawia się już od dawna — lecz może ona wystąpić znowu tylko w kształcie hypetezy. — Hypoteza taka ogólna musi jednakowoż opierać się częściowo na dokładnie zbadanych zjawiskach, częściowo na hypotezach poszczegółowych, posiadających wiele prawdopodobieństwa. Gdy tych warunków niema, to hypoteza taka jest albo tylko utworem czystej fantazji lub też odznacza się dowolnością, słabem prawdopodobieństwem.

Nie można utrzymywać, iżby hypoteza o wartościowości była utworem fantazji — jest ona w każdym razie indukcją. Co więcej, trudno twierdzić, iżby takowa, jako myśl ogólna opierała się li tylko na hypotezach nieprawdopodobych. Lecz z drugiej strony trudno zaprzeczyć, iż nie jest ona indukcją niezupełną, iż nie obejmuje wszystkich pojawów w świecie chemicznym, iż ogranicza się do jednych, przemilczając drugie. Hypotezą ogólną takowa nie jest — jakkolwiek nią być powinna, jakkolwiek autor nadał jej tę formę. — Dowodem może dostatecznym będzie krótki rodowód hipotezy:

Pierwszy zawiązek pojęcia o wartościowości, spostrzegamy w chemii ogranicznej, w hypotezie o czworowartościowości węgla. Pozwalała ona przewidywać całe szeregi nowych faktów. Jakoż w istocie dedukcje jej sprawdzane za pomocą doświadczeń, okazywały się w większej części wypadków prawdziwemi. — Przezto nabrała hypoteza ta wiele prawdopodobieństwa i wkrótce stała się prawie dogmatem uczonych, mimo ich niedowiarstwa. Najbliższym skutkiem takiego powodzenia była myśl zastosowania pojęcia o wartościowości do innych pierwiastków. Kekulé zrobił próbę. Pojawiła się hypoteza o stałej wartościowości pierwiastków, hypoteza ogólna, która w razie gdyby równie świetnie dała się zastosować, co hypoteza o czworowartościowości węgla, śmiało do teorji policzoną by być mogła. — Lecz niestety próba nie udała się, co zresztą było do przewidzenia. Boż łatwo zrozumieć, iż hypoteza ta mogła się przyjąć uwzględniając wszystkie istniejące różnice i właściwość pierwiastków, ich wpływ na się wzajemny i t. d. — Jednem słowem hypoteza o wartościowości jako indukcja wyższa, ogólniejsza, musiała przyjąć wiele nowych czynników. Jakoż autor zrozumiał doskonale warunki tego uogólnienia. Hypoteza o czworowartościowości węgla, przybrała jako hypoteza o stałej

wartościowości pierwiastków bardzo odmienną postać. — Lecz mimo to dała ona powód do ciągłych zarzutów, do ciągłej walki. — Dlaczego? — Rzecz bardzo prosta. Czynniki, którymi autor swą hypotezę zasilić pragnął, nie były i nie są przygotowane; te zaś którymi ją zasilił, były najczęściej hypotezami pozbawionemi prawdopodobieństwa; Z drugiej zaś strony w wielu razach nie uwzględnił czynników, które uwzględnić należało. Hypoteza taka, budowa z samych hypotez, a często a priori motywowana, musiała zajść w kolizją z faktami — musiała prędzej czy późnie zetrzeć się z doświadczeniem. — Ciągłe chromanie, ciągła zmienność i niepewność, mimo konserwatyzmu chwalebnego autora, stały się udziałem hypotezy.

Dowody na powyższe twierdzenia są następujące: Wartościowość miała być tłumaczeniem pojawów tylko chemicznych; czyli połączeń atomistycznych. — Połączenia drobinowe są wynikiem innych przyczyn. — Już na samym wstępie natrafiamy na przeszkody. Bóż naprzód niewiadomo, czy podział ten rzeczywiście istnieje — doświadczenie w tych wypadkach milczy. Lecz godząc się na to przypuszczenie — nasuwa się nowe pytanie: które połączenia zaliczamy do atomistycznych, a które do drobinowych. Doświadczenie znowu milczy. — Nie masz pewności. — Racjonalnie postępnjąc należałoby się powstrzymać z zastosowaniem hypotezy o wartościowości tak długo, aż podział ten doczeka się należytego udowodnienia i przeprowadzenia. A zadanie to nie małe. Wiąże się ono z zbadaniem najsubtelniejszych kwestji, o których dziś tylko domyślać się wolno.

Wartościowość jest stałą i niezmienną własnością pierwiastków, lecz w celu oznaczenia jej trzaba znać ciężar drobinowy i budowę połączeń. A w wieluż to wypadkach znamy ciężar drobinowy, możemy mówić o budowie połączeń? Niestety, tylko małą cząstkę tworzą połączenia o znanym ciężarze drobinowym, mniejszą o znanej budowie. Tylko ciężar drobinowy połączeń w stanie pary zdołamy oznaczyć. Co się tyczy budowy drobin zachodzą tu tak rozmaite wypadki iż prawdziwie trudno rozstrzygnąc. Sprawdzenia przeto hypotezy możemy się spodziawać tylko w bardzo nielicznych stosunkowo wypadkach. Z nich to wnioskujemy o reszcie per analogiam. Lecz któż nam zaręczy, iż wniosek ten jest zawsze rzetelny. Być może iż w wielu wypadkach nie zbłądzimy, trudno jednak utrzymywać, iż kroczymy pewną drogą. Jakoż przekonalismy się w ciągu tej rozprawki, jak często wnioskowanie takie jest mylne, jak wielkie sprowadza zawikłania. — I tak np. wnioskujemy z niektórych analogji zachodzących między chlorowcami, iż takowe są jednowartościowe — lecz skąd pewność, iż analogia ta jest zupełną. Wszakżesz poznaliśmy fakta, które raczej świadczą przeciwnie. Jod w wielu razach różni się stanowczo

od Br^{u} i Cl^{u} — A czyż wolno nam przeoczyć te różnice? — W innych znowu wypadkach analogja jest dwulicową; a wtedy za którą się oświadczymy?

Dotychczas przeto hypoteza o wartościowości nie uwzględnia połączeń uważanych (słusznie czy nie słusznie, to zdanie nowe) za drobinowe, a nie da się zastósować w połączeniach nie istniejących w stanie pary. Jak widziemy zakres pojawów, których hypoteza ta ma być tłumaczeniem wysnutem za pomocą indukcyi, bardzo się ścieśnił. A z tego wnosić należy, iż hypoteza ta w większej części jest tylko domniemaniem, w daleko mniejszej zatrzymuje charakter hypotezy. Lecz idźmy dalej. Między połączeniami istniejącemi w stanie pary znajduje się wiele, z których dla jednego i tego samego pierwiastka da się wyprowadzić rozmaita wartościowość. Cóż to znaczy? — czyż wartościowość miała by być zmienną? — Lecz z tem twierdzeniem upada główna zasada hypotezy Kekulego. Na szczęście istnieją połączenia nienasycone. W nich to pojawia się owa pozornie inna wartościowość, niż w połączeniach nasyconych. Dają się one przeprowadzić w nasycone, a wtedy otrzymamy prawdziwą wartościowość. A więc szczęśliwie ominięty szkopuł. — Lecz niestety narasta nowa głowa tej stugłowej hydrze, a po niej znowa inna i t. d. — I tak np. godzi się zapytać, czy jesteśmy w stanie zdefiniować wyczerpująco pojęcie o połączeniach nasyconych? Czy znamy wszystkie warunki, w których nasycenie odbywać się może? — Są ślady, iż wiele połączeń, które w zwykłych warunkach podciągamy pod rubrykę nasyconych — w istocie niemi nie są czyli że zdolność do nasycania się jest wynikiem bardzo wielu okoliczności. W jednych a nawet częstszych wypadkach zdarza się iż nienasyconość objawia się dość dobitnie, w innych zaś w skutek rozmaitych przyczyn takowa zdaje się pozornie nie istnieć. Lecz zmieńmy warunki, a już nienasyconość objawia się wyraźnie. O istocie tych przyczyn krążą obecnie tylko domysły. Hypoteza o wartościowości już dzisiaj powinna się z nimi liczyć — w przyszłości zaś powinna wykazać na czem właściwe te objawy polegają.

Nareszcie możnaby się zapytać — a cóż znaczą połączenia z tlenem które jakoś nie zgadzają się z jednowartościowością chlorowców, dwuwartościowością tlenowców, trójwartościowością azotowców i t. d. — Odpowiedź gotowa. Tam tleny prawdopodobnie się łańcuchują. Dowodów dodatnich nie masz. Przeciwnicy powiadają że łańcuchowanie w tych wypadkach nie istnieje. Następuje walka na słowa — walka bez broni, bez faktów, bez prawdziwych korzyści dla umiejętności.

Ile to hypotez, domysłów, a ile prawdopodobieństwa posiadają takowe? Rzeczywiście trudno dopatrzyć choćby znośnego stosunku. — I czyż

śmiałem się okaże twierdzenie, iż hypoteza o wartościowości Kekulego ledwie na miano hypotezy zosługuje. — Czyż podstawa na której się opiera nie jest zbiorem najrozmaitszych hypotez w których tylko rzadkie przyświeca prawdopodobieństwo. — Czyż nie możemy nazwać cały pomysł ten smiałym wnioskiem par analogiam — a zarzucić autorowi, iż dał się powodować za wiele fantazyi? czyż nie musiemy w tej hypotezie podziwiać tylko zręczność, biegłość w uogólnianiu powziętej zasady? — Czyż w końcu nie zadziwi nas, po rozpatrzeniu się dokładnem to szczęście z jakiem udało się autorowi przeprowadzić myśl tak wątpliwej natury? — Zdaje mi się, iż byłoby to tylko łudzeniem się, gdyby uczeni uważali hypotezę o wartościowości za hypotezę ogólną.

I jakaż jest przyszłość tej hypotezy? — Są tu dwa wypadki możliwe; albo przekształci się ona w hypotezę ogólną, w właściwem tego słowa znaczeniu, albo też zejdzie z widnokręgu nauki. Skoro uda się umiejętnosci wyświecić wszelkie a przynajmniej większość objawów chemicznych w sposób pewny lub prawdopodobny, i skoro wnioski z nich wyprowadzone dadzą się w zupełności pogodzić z zasadą wartościowości, hypoteza Kekulego ma świetną przyszłość przed sobą. Stanie się ona hypotezą ogólną o wielkiem prawdobieństwie, a w końcu spełni może nadzieje i życzenia tylu uczonych, wyczekujących z taką tęsknotą jakiejś teoryi w tym ślicznym lecz bardzo rozległym, nieprzejrzanym świecie chemicznym. Zmieni się hypoteza znana, postrada może wiele z dzisiejszych dodatków — lecz stanie się teoryą.

Z drugiej zaś strony może wyniknąć z postępowania tego cios śmiertelny dla hypotezy. Może się przekształcić w piekną, przecudowną teoryę i zaświecić tryumfem dla ślęczącego umysłu — może też runąć wraz z licznemi dedukcyami jakie poczyniono. A wtedy zacznie się znowu praca ab ovo, że staną znowu gołe fakta, które rozum ludzki owa niezmordowana mrówka, będzie musiał przybrać w inne, nowe szaty.

Pozostaje nam w końcu jeszcze jedno pytanie, którego niemożemy pominąć. A mianowicie, nasuwa się każdemu uwaga jakiem prawem hypoteza ta tak wąpliwej wartości mogła zająć tak wybitne stanowisko w nowoczesnej chemii? Dlaczego prawie wszyscy chemicy, zwolennicy i przeciwnicy posługują się tak chętnie, powiedzmy tak skwapliwie myślą obarczoną tylu niedostatkami? Zdaje mi się, iż wypadnie nam tym razem zapożyczyć się od psychologji. — Podobne wypadki zdarzają się w życiu ludzkiem dość często. Zbłąkanemu miłem jest błędne światełko, migocące niepewnym płomieniem gezieś zdala. Stroskanemu i zbiedzonemu, lada nadzieja, lada promyk szczęścia staje się portem do którego spokojnie zawinąć potrafi. Umysłowi badającemu, rozglądającemu się w nieprzejrzanym ogromnym świecie nauki, świecie natury, trzeba pewnego punktu

wyjścia, pewnej myśli przewodniej, myśli ogólniejszej, obejmującej większą część poszczególnych zjawisk, choćby takowa była tylko fikcyą, utworem zaczerpanym ze świata fantazyi. Pod opieką tej myśli, w której umysł odwzorował swoje zapatrywania się na badane zjawiska, jakoś mu łatwiej kroczyć choćby w ciemnościach, jakoś mu snadniej docierać do prawdziwego celu; ulepszać, ukształcać swoje pojęcia. W ten sposób odbywa się postęp; zasady ogólne, początkowo może fikcye o zatartych rysach, nabierają coraz nowych kształtów, stają się wyraźniejsze a w końcu stają się odrębnym światem pojęć naukowych człowieka, dokładnem odbiciem rzeczywiśtości w duszy ludzkiej, własnością jej. — Proces ten odbywa się wszędzie, i zawsze w jeden i ten sam sposób. Powtórzył się on także i w chemii, pwtarzać się będzie podobno zawsze. O dowody nie trudno. Każda karta historyi chemii, począwszy od jej najstarszych początków, popiera twierdzenie i nadzwyczaj ciekawym byłby obraz rozwoju chemji pojętej z tej strony. — Ostatnim aktem podobnym nazwiemy słusznie hypotezę o wartościowości. Świat zjawisk chemicznych doszedł do olbrzymich rozmiarów, a brakło w nim spójni pomiędzy pojedynczemi faktami. Doświadczenia wykazały pewne prawidłowości — lecz takowe są krótkie, niedługo trwałe, rozdzielały cały obraz zjawisk na pojedyncze grupy, — lecz z grup tych zawsze nie wiele — a z porównania wzajemnego nie wynikało nic, coby definitywnie pozwoliło wnosić o pewnej jednolitości. Wśród takiego stanu rzeczy, pojawia się hypoteza ogólna, myśl piękna, prosta, wiążąca wszystkie najróżnorodniejsze zjawiska w jedną wspólną rodzinę w której panuje ład i porządek. — Cóż dziwnego iż mimo niedowierzania wrodzonego uczonym, ci sami przywitali tę myśl tak chętnie, że walcząc przeciw niej cichaczem przyjmowali ją za przewodnika w swych badaniach. Czyż można się nareszcie dziwić że mimo zarzutów od samego początku czynionych, hypoteza ta zajęła pierwszorzędne stanowisko w nauce, skoro za jej pomocą udało się tak świetny uzyskać postęp skoro takowa w pośredni lub bezpośredni sposób pobudziła tyle nowych kwestyi? Bo już sprawdzenie tej hypotezy, usiłowania w tym kierunku musiały odkryć nowe pola, które właśnie jak to się w ciągu rozprawki niejednokrotnie wykazało, bez tej pobudki może jeszcze długo leżały by odłogiem. — A jeżeli tak, któż się odważy utrzymywać, iż hypeteza ta mimo swej wątpliwej wartości jest świetną erą w przededniu chemii matematycznej, któż się odważy zaprzeczyć zasług tej hypotezie, któż w końcu nie jest wdzięczny znakomitemu tłmaczowi ciał aromatycznych iż obdarzył naukę tak prostą i piekną zasadą, któż nie podziwia twórczość fantazyi jego? — Hypoteza przebrzmi może bez echa, lecz imię autora wyryło się dokładnie na kartach historyi.

Łatwo zdarzyć się może, iż przypatrujących się rozwojowi chemji nowoczesnej, tej wrzawie hypotez i faktów, ogarnie rodzaj zwątpienia, skoro się przekonają iż hypotezy te tak małą w istocie mają wartość jakkolwiek są znakomitą pobudką do postępu. Być może, iż niejeden umysł podda się zbytecznemu skeptycyzmowi — może się zapyta: na cóż się silić, pracować, skoro nie ma rezultatu? Takowych odsyłamy do historyi ludzkości, a w końcu może będzie dla nich pociechą myśl uwydatniająca tak ślicznie pracę umysłu ludzkiego a zamknięta w słowach per aspera ad astra.

Pisałem w Bernie w listopadzie. 1875.

Łatwo zdarzyć się może, iż przypatrującym się rozwojowi chemii nowoczesnej, tej wrzawie hypotez, a faktów, ogarnie rodzaj zwątpienia, skoro się przekonają iż hypotezy te tak małą w istocie mają wartość jakkolwiek są zaakcentowaną pobudką do postępu. Być może, iż niejeden ulegając podda się zbytecznemu skeptycyzmowi — może się zapytać: na cóż się silić, pracować, skoro nie ma rezultatu? Takowych odsyłamy do historyi ludzkości, a w końcu może będzie dla nich pociechą myśl uwydatniająca tak ślicznie prace umysłu ludzkiego a zamknięta w słowach per aspera ad astra.

Pisałem w Bernie w listopadzie, 1875.
